ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»

543.42 + 541.1(07)

**А.А. Пупышев, Д.А. Данилова**

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

**Учебное пособие**

Екатеринбург

2005

УДК 543.42 + 541.1(07)
ББК 22.344
П 88

Рецензенты: докт. техн. наук Ю.Б. Атнашев,
кафедра аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Авторы: А.А. Пупышев, Д.А. Данилова

П 88 Термодинамическое моделирование для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой: Учебное пособие / А.А. Пупышев, Д.А. Данилова. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 76 с.

Учебное пособие знакомит с новыми возможностями метода термодинамического моделирования в приложении к описанию термохимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда и прогнозированию оптимальных условий аналитических определений атомно-эмиссионной спектрометрией с использованием данного источника возбуждения спектров.

Кратко изложены основные принципы методов термодинамического моделирования и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, приведены необходимые для моделирования физические характеристики разряда, основные допущения и ограничения разработанной термодинамической модели. Изложены алгоритмы решения различных аналитических задач с приведением конкретных примеров решений. Приведена обширная справочная информация, необходимая для проведения данных расчетов: комплекты термодинамических свойств атомов и атомных ионов, а также их суммы по энергетическим состояниям.

Пособие предназначено для студентов, бакалавров, дипломированных специалистов, магистров, аспирантов и преподавателей химических и физических специальностей высших учебных заведений России, а также инженерно-технических и научных работников лабораторий спектрального анализа.

Библиогр.: 27 назв. Рис. 9. Табл. 8. Прил. 2.

УДК 543.42 + 541.1(07)
ББК 22.344

## ВВЕДЕНИЕ

Методы атомной спектрометрии, использующие высокотемпературные источники испарения компонентов конденсированных проб, атомизации элементов, ионизации атомов, возбуждения и регистрации спектров атомов и ионов, являются сейчас одними из самых распространенных методов анализа, с помощью которых выполняется большая часть элементных определений. Метрологические и информационные характеристики данных методов в первую очередь определяются термохимическими процессами, протекающими в этих высокотемпературных спектральных источниках с непосредственным участием анализируемых многокомпонентных образцов.

Для объяснения наблюдаемых явлений, прогнозирования оптимальных методических условий анализа, улучшения метрологических характеристик методик атомного спектрального анализа, решения разнообразных актуальных и перспективных аналитических задач, а также эффективного обучения аналитиков необходимы систематизированные данные о термохимическом поведении широкого круга определяемых элементов в разнообразнейших объектах анализа и спектральных источниках, что, в принципе, очень трудно осуществимо из-за огромного объема информации. Но указанные проблемные вопросы можно разрешить и с помощью расчетно-теоретических моделей, учитывающих множество экспериментальных факторов и позволяющих получить практические аналитические результаты.

По нашему мнению, использование для целей моделирования современных теоретических методов исследований, основанных на применении равновесной термодинамики, накопленных обширных банков термодинамических свойств индивидуальных веществ, программных комплексов для расчета полного равновесного состава многокомпонентных гетерогенных систем и мощных современных электронно-вычислительных машин может позволить во многих случаях максимально быстро получить необходимую для аналитика информацию, резко сократить время методических разработок, объем и стоимость экспериментов. Возможность наглядного и количественного прослеживания влияния различных операционных параметров и состава анализируемых проб на результаты аналитических определений существенно облегчает подготовку инженеров-аналитиков.

В данной работе впервые обобщены практические рекомендации по проведению термодинамического моделирования в приложении к методу атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

# 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И АППАРАТУРА МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой сейчас является одним из самых эффективных методов количественного многоэлементного химического анализа.

На рис. 1.1 приведена принципиальная блок-схема спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Его основными узлами являются:

- нагруженный на индуктор высокочастотный генератор с системой автоматической регулировки мощности и блоком согласования с плазмой;
- плазменная горелка с системой регулировки газовых потоков и устройством ввода пробы (распылитель растворов, генератор гидридов, электротермический испаритель, искровой разряд или лазерный аблятор);
- спектральный прибор (многоканальный спектрометр и/или сканирующий монохроматор);
- фотоприемники и электронные блоки для усиления и интегрирования сигналов;
- электронно-вычислительная машина (ЭВМ) с внешними устройствами для управления спектрометром и обработки информации.

Разряд индуктивно связанной плазмы создается и поддерживается в специальной горелке (рис. 1.1), представляющей собой сборку из трех концентрически расположенных кварцевых трубок. В зазор между внешней и промежуточной трубками тангенциально вводят внешний (плазмообразующий, охлаждающий) поток газа, обычно аргона (10 $\div$ 20 л/мин), но иногда может применяться молекулярный газ. В зазор между промежуточной и центральной трубками также тангенциально подают промежуточный (аксиальный) поток аргона ( от 0 до 2 л/мин).

По центральной трубке (она может быть выполнена и из корунда) вводят транспортирующий (пробоподающий) поток газа (0,6 $\div$ 1,5 л/мин), который переносит аэрозоль раствора пробы или газообразную пробу в плазму разряда. Горелка помещена внутри индукционной катушки (индуктор), соединенной с генератором высокой частоты (27 или 40 МГц). Индуктор охлаждается водой или аргоном.

Ток высокой частоты, протекающий через индуктор, создает переменное электромагнитное поле. Напряженность электрического поля направлена вдоль витков индуктора, то есть концентрически с индуктором, а магнитного поля – вдоль оси индуктора. Для возбуждения разряда необходима предварительная ионизация газа. Первичные электроны создаются в горелке с помощью вспомогательного

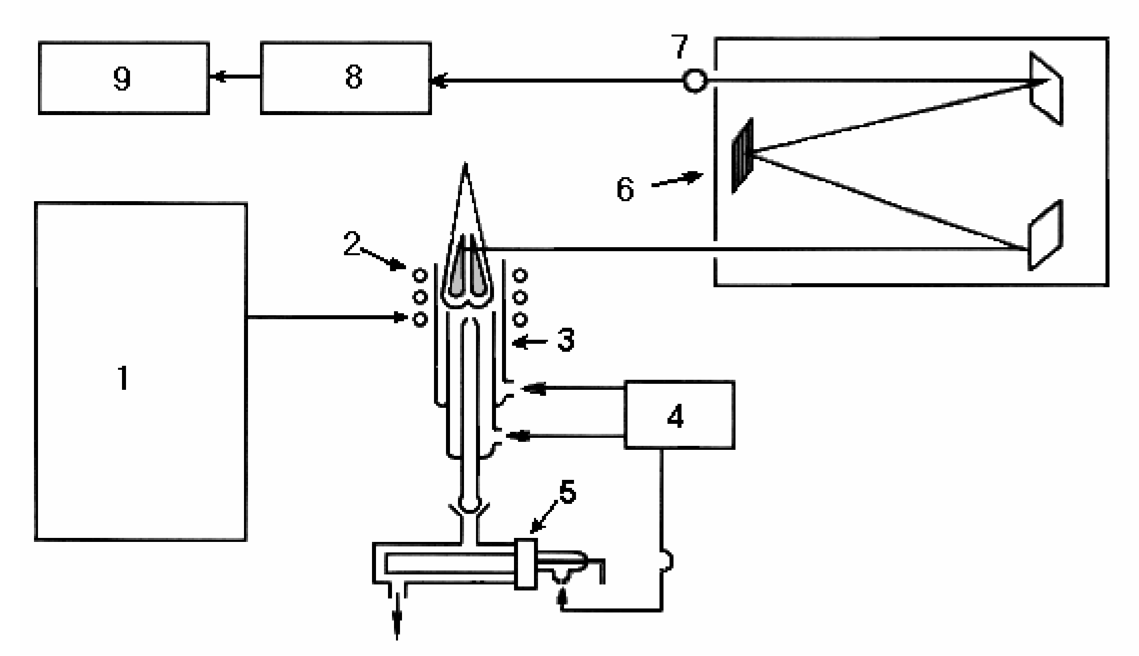



Рис. 1.1. Блок-схема атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Система электропитания плазмы: 1 – высокочастотный генератор, 2 - катушка индуктора. Система создания и поддержания плазмы: 3 – горелка, 4 - блок регулирования и стабилизации газовых потоков, 5 – устройство ввода пробы (пневматический распылитель). Система регистрации сигналов: 6 – спектрометр, 7 - фотоприемник. Системы усиления и обработки сигналов и управления прибора: 8 - считывающая электроника, 9 – ЭВМ.

маломощного электрического разряда – высоковольтной искры (рис. 1.2). Электрическое поле ускоряет первичные электроны, которые под действием магнитного поля двигаются по окружности. Таким образом, электромагнитное поле индуктора заставляет электроны ускоряться и вращаться (колебаться) по замкнутым круговым траекториям внутри кварцевой горелки. Этот электронный поток называется вихревым током электронов. Силовые линии его представляют собой замкнутые окружности, концентрические с витками катушки.

Вихревой ток электронов нагревает плазмообразующий газ за счет джоулева тепла, то есть энергии, выделяемой при прохождении электрического тока через проводник. Это повышает температуру газа и приводит к возбуждению его атомов и некоторой их ионизации. Но основной вклад в возбуждение и ионизацию атомов газа вносят прямые столкновения ускоренных электронов с атомами газа. В результате этих процессов при достаточно большой мощности высокочастотного генератора внутри горелки формируется самоподдерживающаяся кольцевая (тороидальная) плазма, которая сильным потоком

плазмообразующего газа выдувается из горелки в виде пламенноподобного факела плазмы.

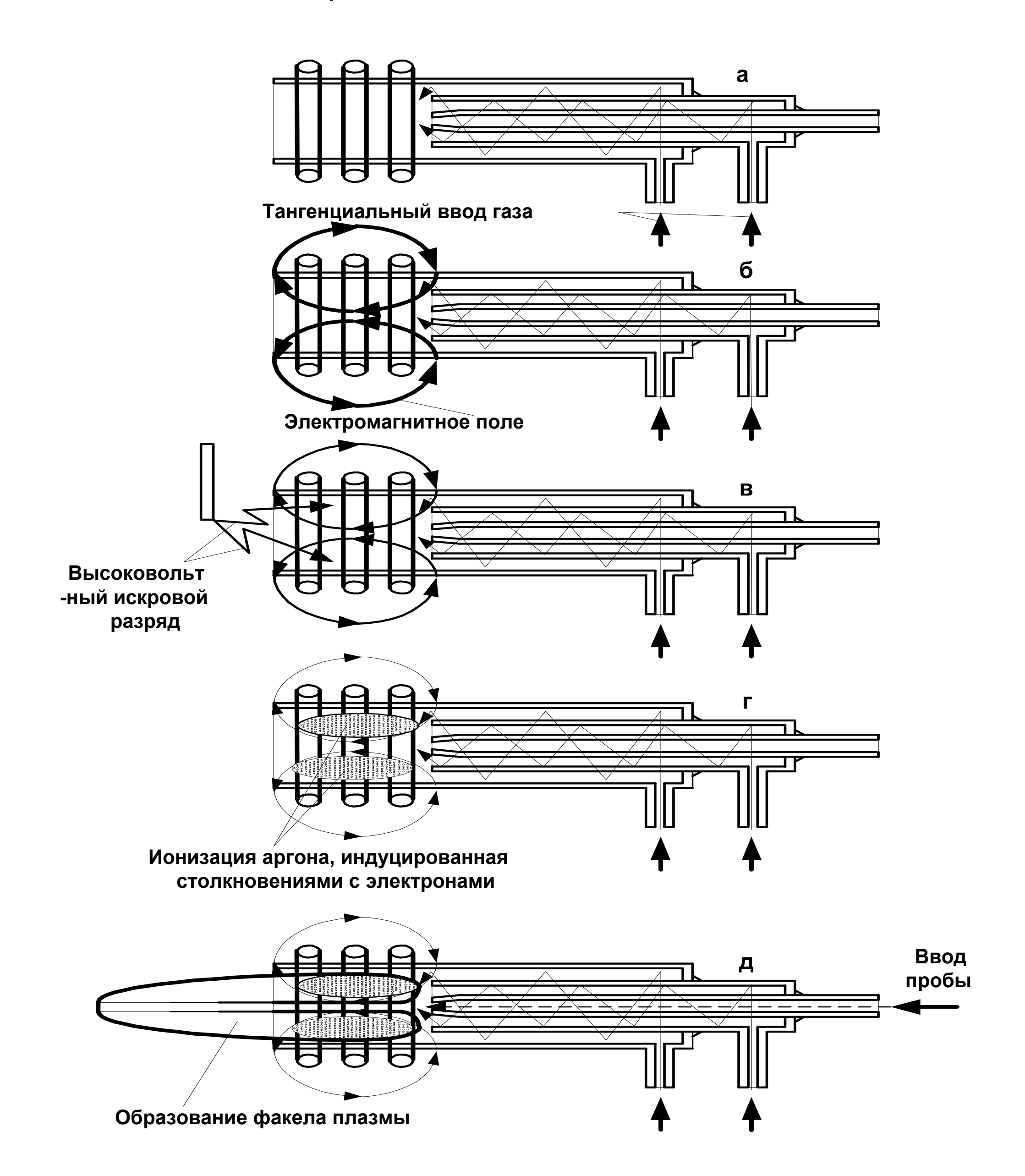



Рис. 1.2. Схематическое изображение горелки и индуктора индуктивно связанной плазмы, показывающее возникновение разряда: а – прохождение тангенциальных потоков аргона в зазорах между кварцевыми трубками горелки; б – подведение мощности от генератора к индуктору, производящее интенсивное высокочастотное электромагнитное поле; в – создание первичных свободных электронов вспомогательной высоковольтной искрой; г – столкновение свободных электронов, ускоренных электрическим полем, с атомами аргона, вызывающее их ионизацию; д – возникновение факела индуктивно связанной плазмы в открытом конце плазменной горелки

Температура электронов в тороидальном плазмоиде внутри горелки достигает 8000 ÷ 10000 К (рис. 1.3) и существенно превышает температуры тяжелых атомных и молекулярных частиц. Таким образом, физические условия в плазмоиде являются неравновесными.

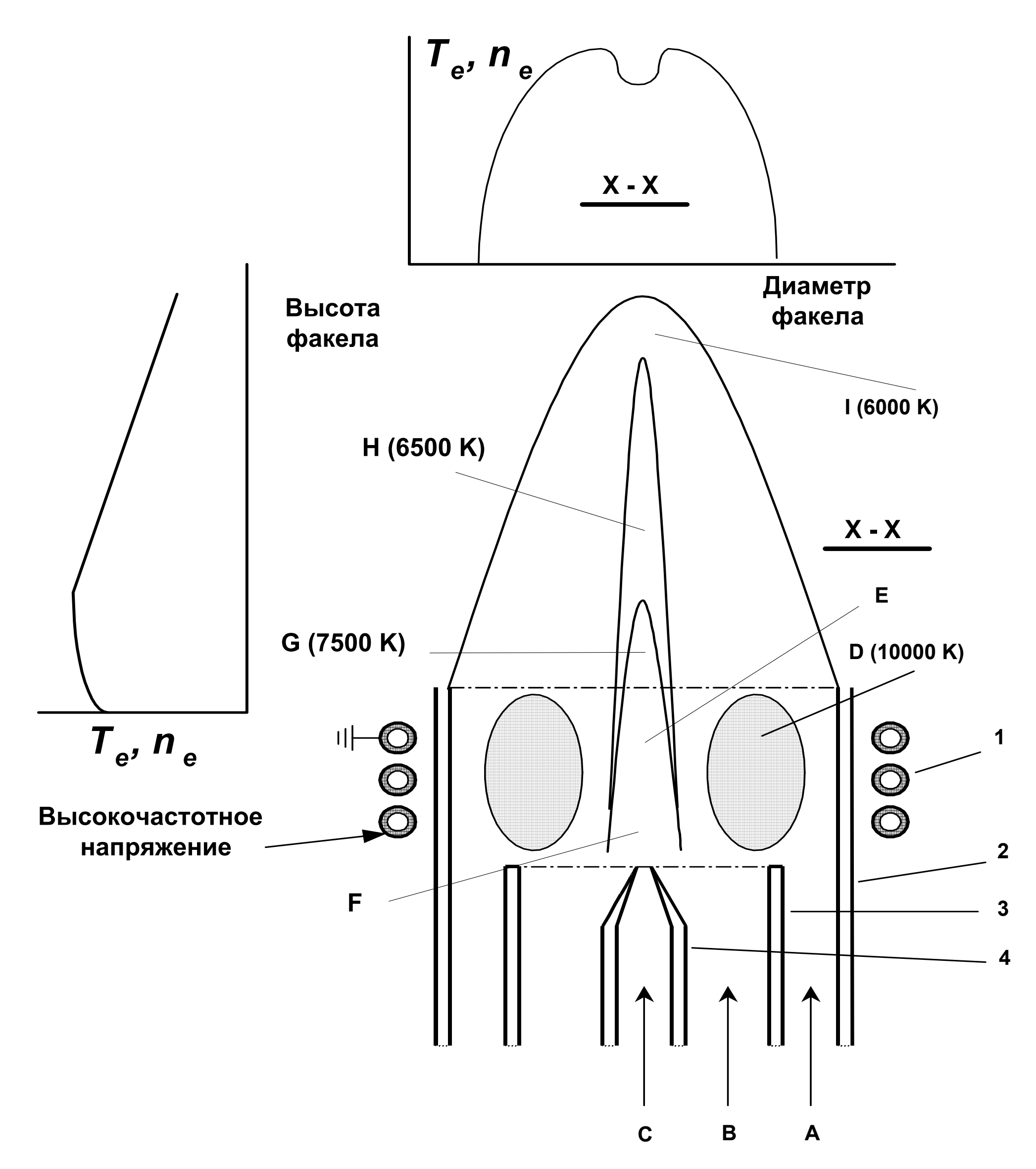



Рис. 1.3. Схематичное изображение горелки индуктивно связанной плазмы (1 – индуктор; 2, 3 – концентрические кварцевые трубки; 4 - инжектор; А – плазмообразующий поток газа; В – вспомогательный поток газа; С – транспортирующий поток газа), характерные участки в плазменном факеле (D – "скин–слой"; Е – центральный канал плазмы; F - участок предварительного нагрева, G – зона начального излучения; Н – нормальная аналитическая зона; I – "хвост" плазмы), средние температуры электронов $T_e$ в них (в скобках), общий вид аксиального и радиального распределения температур $T_e$ и концентрации электронов $n_e$ по высоте и диаметру факела плазмы

Внутренние части факела плазмы прогреваются преимущественно за счет теплопередачи от горячего тороидального плазмоида, а также диффузией и конвекцией частиц. Плазма, выдуваемая газовым потоком из горелки, перестает получать энергию от индуктора и начинает охлаждаться (распадаться).

В результате этих процессов наблюдается достаточно сложное распределение температур по факелу плазмы (рис. 1.3), которое, в принципе, нужно учитывать при моделировании термохимических процессов в плазме. Распределение концентрации электронов по факелу плазмы геометрически подобно распределению температуры (рис. 1.3).

Внешний поток аргона одновременно служит плазмообразующим и охлаждающим газом, так как отжимает горячий плазмоид от внешней трубки горелки, предохраняя ее от разрушения. Промежуточный поток аргона используется для поддержания устойчивости плазмы на заданной высоте над горелкой. Кроме того, он препятствует осаждению солей на кончике центральной трубки, стабилизирует горение факела плазмы при введении в разряд органических растворителей.

Анализируемое вещество обычно в виде аэрозоля раствора подается транспортирующим потоком аргона по центральной трубке (инжектору), пробивает осевую (наименее вязкую) часть плазмоида, и, проходя по образовавшемуся каналу сквозь высокотемпературную зону разряда, быстро нагревается. При этом последовательно осушается аэрозоль, сухие частички аэрозоля испаряются, молекулы диссоциируют до атомов. Образовавшиеся атомы, получая энергию от быстрых электронов в плазме, переходят в возбужденное состояние и частично ионизируются. В свою очередь атомные ионы, сталкиваясь с электронами, также возбуждаются. В результате в индуктивно связанной плазме формируется спектр атомной и ионной эмиссии. Общая схема термохимических процессов, протекающих с компонентами пробы в факеле плазмы, представлена на рис. 1.4.

В аксиальном центральном канале обычно выделяют (рис. 1.3) участок предварительного нагрева F (осушение аэрозоля, испарение и атомизация) и три тесно примыкающие друг к другу зоны над индуктором, названные в порядке расположения по ходу развития факела: зона начального (первичного) излучения G (начало возбуждения атомов аналита), нормальная аналитическая зона H (зона эмиссии) и «хвост» («хвостовая часть») плазмы I, в которой велики флуктуации (наименее стабильная зона плазмы).

Эти названия родились еще в период становления атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, как результат наблюдаемого различия окраски этих зон, возникающего при введении в плазму элементов, излучающих яркие линии в видимом диапазоне спектра (например, атомы иттрия дают красное свечение, а

его однозарядные атомные ионы – голубое). Без введения индикаторного элемента обычно эти зоны плазмы не различимы, так как их затмевает яркий тороидальный плазменный сгусток.

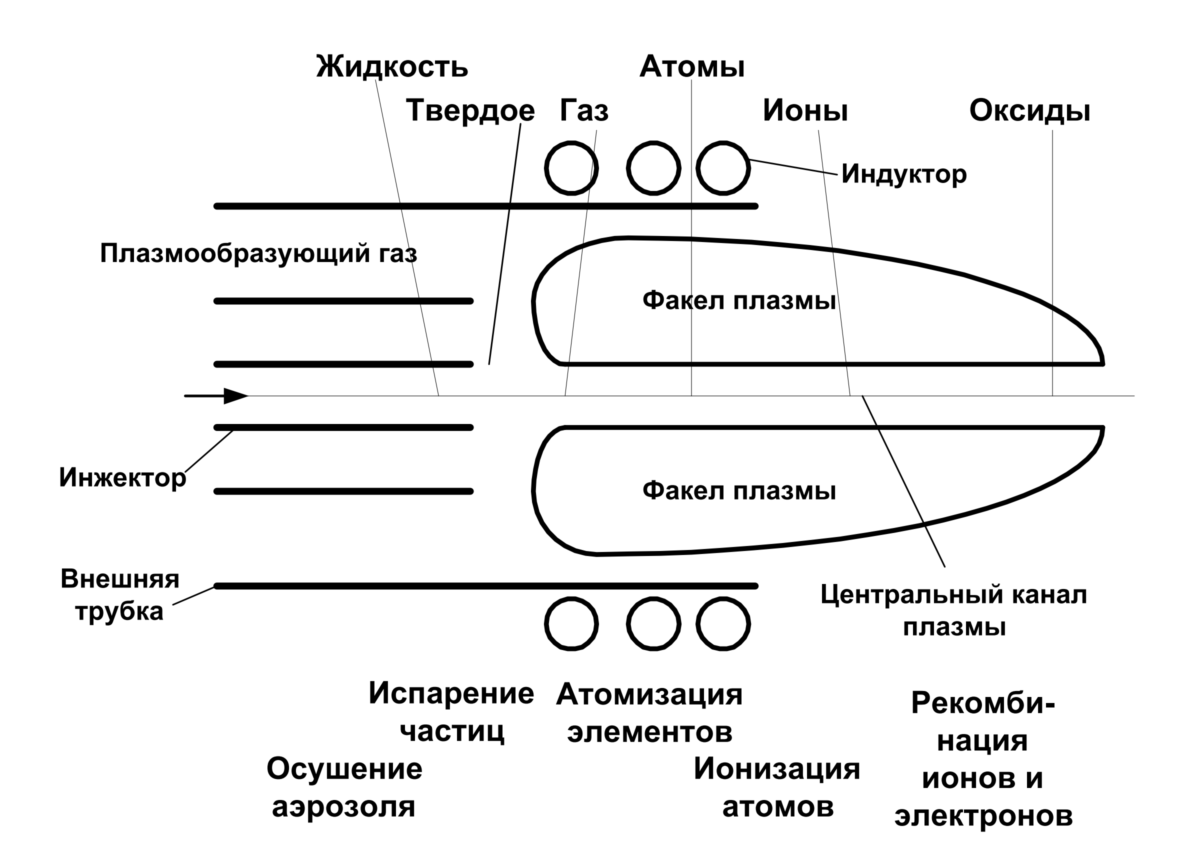



Рис. 1.4. Процессы, протекающие при трансформации аэрозоля во время движения по центральному каналу факела плазмы, и основные частицы, образующиеся при этом

Характерная окраска зон наглядно демонстрирует неодинаковость их физических свойств. Данные зоны существенно отличаются между собой радиальным и аксиальным распределениями температур и плотности электронов (рис. 1.3), концентраций атомов, молекул и ионов, а также другими факторами. Изменяя мощность высокочастотного поля и скорость трех газовых потоков можно в некоторых пределах перемещать аксиальное положение зон. Так как обычно в процессе работы плазмообразующий поток аргона не изменяют, а вспомогательный поток используют не всегда, то на практике перемещение аксиального положения зон достигают только изменением вкладываемой в разряд высокочастотной мощности и скорости транспортирующего потока аргона.

Физические условия, реализуемые в центральном канале факела плазмы, гораздо ближе к равновесным, чем в тороидальном плазмоиде. Это позволяет применять к зоне центрального канала плазмы расчеты, основанные на локальном термодинамическом равновесии.

В современных спектрометрах с индуктивно связанной плазмой используется радиальный и аксиальный способы наблюдения излучения. При радиальном способе излучение отбирается под углом 90° к центральному каналу плазмы на высоте 10 ÷ 20 мм над индуктором. В этом случае достигается минимальный уровень матричных помех на результаты определений. Улучшение пределов обнаружения элементов в 5 ÷ 10 раз можно достичь с использованием аксиального способа наблюдения плазмы, т.е. отбора излучения вдоль оси разряда со стороны “хвостовой” части факела. Но при аксиальном наблюдении плазмы в этом методе анализа гораздо сильнее проявляются матричные неспектральные помехи.

Температура в зоне радиального наблюдения плазмы, т.е. на определенной высоте факела над горелкой, зависит, в первую очередь, от вкладываемой в плазму высокочастотной мощности, скорости транспортирующего потока газа и конструкции горелки. С повышением мощности разряда и снижением потока транспортирующего газа температура на данной высоте наблюдения факела увеличивается, а максимум аксиального распределения температур (рис. 1.3) приближается к индуктору. Одновременно с вариацией операционных параметров изменяется и распределение концентрации электронов по факелу плазмы. Наиболее подробно распределение температур и концентрации электронов в факеле индуктивно связанной плазмы изучено в работах [1-5].

Как видно из рис. 1.3, хотя температура плазмы очень сильно меняется по диаметру факела, но в его центральном канале, где осуществляются основные процессы трансформации компонентов пробы до атомов и атомных ионов, а затем возбуждение их спектра, степень изменения температуры существенно меньше. Компоненты пробы находятся преимущественно в центральном канале, а возбуждение спектров элементов также осуществляется, в основном, здесь. Поэтому, на практике, при радиальном способе наблюдения факела часто используют для оценок аналитических характеристик метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой эффективные значения температуры, т.е. радиально неразрешенные значения температуры.

Показано, что, в общем случае, при моделировании термохимических процессов в радиально наблюдаемой плазме достаточно использовать именно значения эффективной температуры [6]. Но при моделировании аксиально наблюдаемой плазмы использование значения эффективной температуры нежелательно, поскольку при аксиальной регистрации сигнала градиент температур вдоль линии наблюдения является значительно более сильным, чем при радиальной регистрации.

Обычно в плазму вводят аэрозоль, образованный водным или органическим раствором пробы. Для получения аэрозоля растворов применяют преимущественно пневматические и ультразвуковые распылители, которые различаются эффективностью генерации аэрозоля. Кроме того, при прямом анализе твердых проб возможен перевод части твердой пробы в газообразную и аэрозольную форму с помощью искрового разряда или лазерного излучения (лазерная абляция). Метод термодинамического моделирования позволяет задать состав пробы, поступающей в плазму разряда, при использовании различных устройств ввода.

## 2. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ МЕТОДА РАВНОВЕСНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И РАСЧЕТНЫЕ ПРОГРАММЫ

Для практических аналитических целей многоэлементного атомно-эмиссионного спектрального анализа наиболее подходят высокоинформативные модели, позволяющие в расчетах максимально полно задавать операционные параметры и химический состав системы, получать в результате расчетов концентрации различных плазменных частиц и переходить к теоретическому определению аналитического сигнала – интенсивности спектральных линий атомов и атомных ионов. Наиболее успешно пока такие задачи в атомной спектрометрии решаются методом равновесного термодинамического моделирования.

Метод термодинамического моделирования основан на анализе поведения сложной многокомпонентной гетерогенной высокотемпературной системы. Для этого предварительно выполняется расчет полного равновесного состава системы с учетом образования большинства потенциально возможных в равновесии индивидуальных веществ [7, 8]. Способы расчета термодинамического равновесия произвольных систем (определение всех равновесных параметров, термодинамических свойств, химического и фазового состава) основаны на минимизации изобарно-изотермического потенциала или максимизации энтропии системы.

В настоящее время существует ряд расчетных программ, позволяющих успешно решать данные задачи. К числу наиболее известных программных комплексов со своими базами термодинамических данных можно отнести [9]: “MTDATA” (Великобритания), “THERDAS” (Германия), “TERMOCALC” (Швеция), “THERMODATA” (Франция), “FAST” (Канада), “MANLABS” (США), “CRIPO” (Австралия), “CTC” (Япония), “HSC Chemistry” (Финляндия) и др.

Наиболее эффективной и удобной программой для изучения термохимических процессов в низкотемпературной плазме, по нашему мнению, является программный комплекс “АСТРА” (Россия), использующий принцип максимизации энтропии термодинамической системы $S_{max}$ [7, 8]:

$$S=\sum_{g=1}^{G}[S_{g}^{0}(T)-R_{0}\ln\frac{R_{0}\cdot T}{V}n_{g}]\cdot n_{g}+\sum_{c=1}^{C}S_{c}^{0}(T)\cdot n_{c}+\sum_{x=1}^{X}\sum_{r=1}^{R}[S_{rx}^{0}(T)-R_{0}\ln w_{rx}]\cdot n_{rx}\Rightarrow S_{max},$$

где $n_g$, $n_c$, $n_{rx}$, $S_g^0$, $S_c^0$, $S_{rx}^0$ – число молей и стандартная энтропия (при температуре $T$ и давлении 0,1 МПа) в газовой (g), конденсированной (с) фазах и в растворе (rx) (индекс x относится к раствору, а r – к компоненту раствора), соответственно; $G$, $C$, $X$ – количество газообразных, конденсированных компонентов и растворов в термодинамической системе, соответственно; $w_{rx}$ – мольная доля компонента в растворе; $V$ – объем; $R_0$ – универсальная газовая постоянная.

На область допустимых значений переменных при установлении химического и фазового равновесия путем достижения максимума энтропии накладываются следующие дополнительные ограничения.

1. Постоянство полной внутренней энергии системы при равновесии:

$$U=\sum_{g=1}^{G}U_{g}(T)\cdot n_{g}+\sum_{c=1}^{C}U_{c}(T)\cdot n_{c}+\sum_{x=1}^{X}\sum_{r=1}^{R}U_{rx}(T)\cdot n_{rx}=\mathrm{const},$$

где $U_g$, $U_c$, $U_{rx}$ – мольные внутренние энергии компонентов газовой фазы, конденсированных компонентов и компонентов конденсированных растворов.

2. Сохранение массы всех химических элементов:

$$-b_{j}+\sum_{g=1}^{G}\nu_{jg}n_{g}+\sum_{c=1}^{C}\nu_{jc}n_{c}+\sum_{x=1}^{X}\sum_{r=1}^{R}\nu_{jrx}n_{rx}=0\ ,$$

где $b_j$ – мольное содержание j-го химического элемента в системе; $\nu_{jg}$, $\nu_{jc}$, $\nu_{jrx}$ – числа атомов j-го элемента в газообразных, конденсированных компонентах системы и растворе, соответственно.

3. Закон сохранения заряда:

$$\sum_{k=1}^{K}q_{ek}n_{k}=0\ ,$$

где $q_{ek}$ – кратность ионизации k-го компонента (для электронного газа $q_{ek}$ = -1).

4. Уравнение состояния смеси идеальных газов:

$$pV-R_{0}T\sum_{k=1}^{K}n_{k}=0\ ,$$

где $p$ – давление.

Параметры равновесия термодинамической системы определяются решением математической задачи о нахождении экстремума с учетом всех ограничений с использованием функции

Лагранжа [7]. Для вычислений используют метод последовательных приближений Ньютона.

Эффективность и достоверность результатов термодинамического моделирования в значительной степени определяются представительностью веществ в базе термодинамических данных, а также точностью (достоверностью) и взаимной согласованностью свойств веществ, представленных в ней. Этим требованиям в полной мере удовлетворяет база термодинамических данных ИВТАНТЕРМО, используемая в программном комплексе “АСТРА” [9]. Кроме того, данный программный комплекс позволяет осуществлять вывод равновесного состава системы в размерности $см^{-3}$. Это дает возможность прямо использовать полученные концентрации атомов и атомных ионов в плазме разряда для последующего расчета интенсивности их спектральных линий.

Исходная информация для расчета состава и параметров равновесного состояния включает в себя данные трех типов [7, 8]:

- директивы к варианту расчета (определяются конкретной решаемой задачей);
- термодинамические свойства индивидуальных веществ, образующихся в равновесных условиях в рассматриваемом диапазоне температур;
- исходные данные, задающие полный химический состав термодинамической системы, и параметры, определяющие условия равновесия.

## 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ЕЕ ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

Основной сложностью при разработке моделей и практического применения метода равновесного термодинамического моделирования к решению реальных задач является выделение в рассматриваемой неравновесной термодинамической системе, какими обычно являются спектральные источники, квазиравновесных зон (термодинамических подсистем), физические условия в которой близки к состоянию локального термодинамического равновесия, что позволяет, следовательно, применять к ним равновесные расчеты. Под термодинамической системой (подсистемой) понимается совокупность условно выделенных взаимодействующих макроскопических тел (или областей), участвующих в изучаемом процессе. Все остальные тела составляют среду, окружающую систему. Взаимодействие термодинамической системы (подсистемы) с окружающей средой сводится к обмену теплом и работой.

Как уже отмечалось выше, отклонение от условий локального термодинамического равновесия в центральном канале факела

индуктивно связанной плазмы (аналитической зоне) не является слишком значительным. Следовательно, приняв выполнение условия локального термодинамического равновесия в этой зоне и используя некоторые усредненные характеристики плазмы (в первую очередь – температуру), можно достаточно просто описывать термохимические процессы атомизации, ионизации атомов и возбуждения спектральных линий.

Для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС, ICP-AES, ICP-OES) предложена термодинамическая модель [6, 10], включающая следующие допущения.

1. Рассматривается зона центрального канала (аналитическая зона) на оси разряда, поскольку именно в эту зону вводится аэрозоль анализируемой пробы и из нее регистрируется основной поток излучения.
2. Аналитическая зона находится в состоянии локального термодинамического равновесия. Это наиболее серьезное допущение, базирующееся на ряде опубликованных экспериментальных данных по исследованию физических характеристик плазмы, а также доказанное на основе большого объема сравнительного материала расчетов и экспериментов [6].
3. Компоненты системы равномерно распределены по объему аналитической зоны. Это допущение значительно упрощает моделирование и достаточно близко к истине при рассмотрении зоны центрального канала факела плазмы.
4. Плазма осесимметрична. Это подтверждается экспериментальными данными по изучению физических характеристик разряда [6].
5. Плазма оптически тонка и при расчете интенсивности спектральных линий нет необходимости учитывать ослабление потока излучения за счет самопоглощения. Справедливость данного допущения подтверждается широким линейным диапазоном градуировочных графиков (динамическим диапазоном) в данном методе анализа.
6. Разряд индуктивно связанной плазмы реализуется при атмосферном давлении.
7. Степень двукратной ионизации атомов принимается значимой только для элементов с самыми низкими вторыми потенциалами ионизации атомов (рис. 3.1) [11].
8. Исходный состав термодинамической системы задается численно равным скорости поступления компонентов плазмы в разряд (г/мин или моль/мин).

Ограничения применимости модели, в первую очередь, накладываются на операционные параметры плазмы: главным образом – на значения скорости пробоподающего потока аргона и скорости подачи пробы. При относительно высоких их значениях (при скоростях

пробоподающего потока аргона выше 1,3 л/мин и при скоростях подачи пробы выше 2,5 мл/мин) не происходит полного испарения аэрозоля и рассчитанный равновесный состава плазмы не вполне достоверно отражает реальную картину [6].

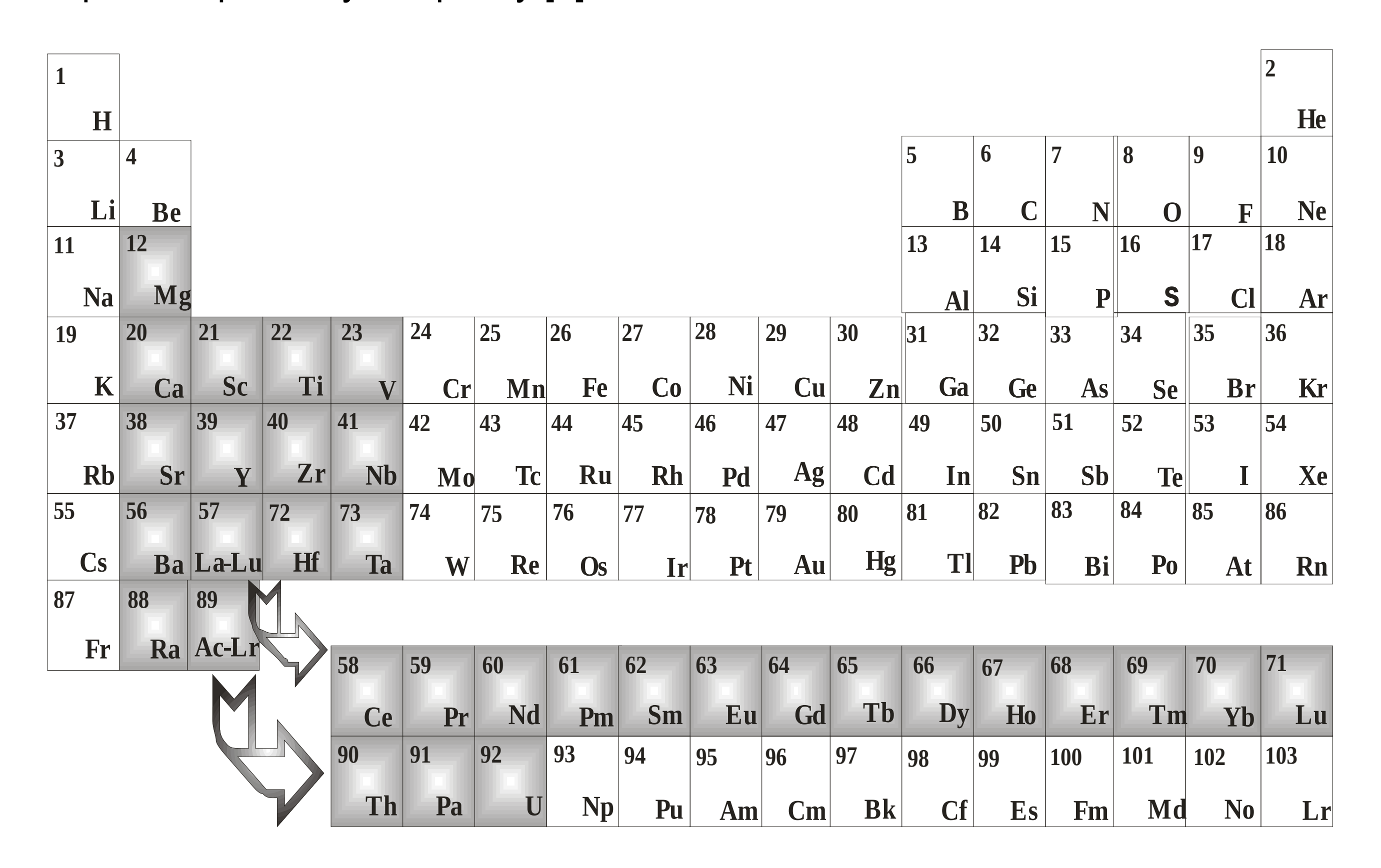



Рис. 3.1. Элементы Периодической таблицы, имеющие наиболее высокую вероятность образования ионов $M^{2+}$ (выделены серым)

# 4. ВЫПОЛНЕНИЕ РАСЧЕТОВ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ПЛАЗМЫ

Как уже отмечено выше, исходная информация для расчета состава и параметров равновесного состояния с использованием программного комплекса «АСТРА» включает в себя данные трех типов.

## 4.1. Директивы к конкретному варианту расчета

Список директив и их описание приведены в [7, 8]. Для проведения расчетов равновесного состава плазмы обычно используются следующие директивы:

**Inte** – указание на то, что величины исходных данных задаются в технической системе единиц;

**Prte** – вывод результатов вычислений параметров (общих характеристик равновесия) в технической системе единиц;

**Ion** – расчет производится с учетом возможности образования ионизированных компонентов;

**Prfull** – вывод равновесных концентраций для всех компонентов термодинамической системы (подсистемы);

**Prc** – вывод равновесного состава в размерности $см^{-3}$, что позволяет прямо использовать полученные концентрации компонентов в плазме для последующего расчета интенсивности спектральных линий;

**Step** – по этой директиве второй из задаваемых термодинамических параметров (давление или температура) изменяется по закону арифметической прогрессии. Используется при проведении серии расчетов равновесного состава системы в зависимости от изменения одного какого-либо параметра, например, температуры, с определенным шагом;

**Incomp** – по этой директиве организуется ввод с экрана дисплея (из файла исходных данных) части термодинамических свойств индивидуальных веществ, в дополнение или взамен информации, хранящейся в базе данных.

## 4.2. Термодинамические свойства индивидуальных веществ

В расчетах используется наиболее надежная база термодинамических данных ИВТАНТЕРМО. Однако и в этой базе данных отсутствуют наборы термодинамических свойств ряда индивидуальных веществ, которые могут образовываться в высокотемпературной индуктивно связанной плазме. В первую очередь это относится к атомам и атомным ионам некоторых элементов.

Для учета в расчетах равновесия индивидуального вещества программный комплекс «АСТРА» позволяет, с использованием директивы **Incomp**, вводить необходимый комплект термодинамических данных этого вещества, который включает в себя:

– температурный диапазон аппроксимации зависимости приведенной энергии Гиббса ($T_{min}$, $T_{max}$);

– численные коэффициенты $\varphi_i$, аппроксимирующие температурную зависимость приведенной энергии Гиббса:

$$\Phi(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln\left(\frac{T}{10^4}\right) + \varphi_3\left(\frac{T}{10^4}\right)^{-2} + \varphi_4\left(\frac{T}{10^4}\right)^{-1} + \varphi_5\left(\frac{T}{10^4}\right) + \varphi_6\left(\frac{T}{10^4}\right)^{2} + \varphi_7\left(\frac{T}{10^4}\right)^{3}, \quad (4.1)$$

где $T$ – температура;

– величину $DH = \Delta H^0_{298} - [H^0_{298} - H^0_0]$,

где $\Delta H^0_{298}$ – стандартная энтальпия образования вещества из элементов, $[H^0_{298} - H^0_0]$ – приращение энтальпии от 0 до 298 К.

В Приложении 1 приведены комплекты термодинамических свойств для атомов, одно- и двухзарядных атомных ионов,

отсутствующие в базе термодинамических данных ИВТАНТЕРМО и в базах данных других программных комплексов. Эти комплекты рассчитаны и опубликованы в работах [9, 12, 13]. Кроме того, в этой таблице для ряда индивидуальных веществ приведены и ранее неопубликованные справочные данные, рассчитанные на кафедре физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ и необходимые, по нашему опыту, для моделирования термохимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда.

### 4.3. Исходные данные, задающие элементарный состав термодинамической системы, и параметры, определяющие условия равновесия

При выполнении расчетов полного равновесного состава рассматриваемой системы в первую очередь необходимо задать два термодинамических параметра, определяющих условия равновесия. Для моделирования процессов в индуктивно связанной плазме в качестве этих параметров целесообразно использовать температуру и давление.

Расчет равновесного состава проводят для давления 1 атм, поскольку индуктивно связанная плазма реализуется при атмосферном давлении. Температуру в расчетах задают согласно экспериментально определенным значениям температуры плазмы по собственным измерениям (оценкам) или по литературным данным. Если такие данные отсутствуют, то расчет проводится для диапазона 5000 ÷ 8000 К с постоянным дискретным шагом (например, 500 К).

Исходный химический состав термодинамической системы задают согласно используемым или предполагаемым в использовании экспериментальным условиям. Он включает в себя обязательно пробонесущий газ (аргон или какой-либо другой), а также компоненты, входящие в состав анализируемой пробы: вода (если анализируемый раствор – водный) или органический растворитель, определяемый элемент, матричные составляющие (катионные и анионные), включая присутствие кислот.

Исходный количественный состав термодинамической системы обычно задают численно равным массовым скоростям поступления всех рассматриваемых индивидуальных компонентов в плазму разряда (г/мин). Согласно предложенной модели [6], в расчетах учитывается только расход пробонесущего (центрального) потока газа. При задании массовой скорости поступления компонентов пробы в виде аэрозоля раствора (вода или другой растворитель, аналит, матричные катионы, кислота) необходимо обязательно учитывать эффективность конкретной распылительной системы, которая может быть определена экспериментально, найдена по литературным данным или оценена

приблизительно, исходя из известных характеристик распылителей и распылительных систем.

Например, при моделировании матричного влияния катионного состава пробы допускается использование усредненных приближенных значений эффективности распыления, которая для пневматического распылителя составляет 2 %, для ультразвукового – 10 %. Если используется ультразвуковой распылитель с десольвататором, то необходимо учитывать также степень десольватации аэрозоля, которая составляет обычно ~80 %.

Экспериментальные значения нагрузки плазмы аэрозолем необходимо обязательно учитывать при моделировании влияний кислотного состава пробы или при использовании органических растворителей, так как именно в этих случаях изменение эффективности подачи пробы будет определять состав плазмы.

Пример 4.1

Заданы следующие исходные операционные параметры плазмы:
- плазмообразующий поток аргона составляет 19 л/мин;
- пробоподающий (центральный) поток аргона $V_{Ar}^{ц}$ = 1,3 л/мин;
- скорость подачи раствора $V_{р\text{-}ра}$ = 2,1 мл/мин;
- используется поперечно-потоковый пневматический распылитель с эффективностью $\eta$ = 3,5 %;
- потребляемая мощность разряда $W$ = 0,8 ÷ 1,9 кВт;
- состав пробы: солянокислый (концентрация соляной кислоты $C_{HCl}$ = 0,05 моль/л) водный раствор с концентрацией лантана $C_{La}$ = 50 мкг/мл;

Необходимо рассчитать концентрации атомов и ионов лантана в аналитической зоне плазмы разряда при указанных операционных условиях анализа.

Решение примера 4.1

Первоначально нужно определить исходный химический состав системы, численно равный массовой скорости поступления $Q$ (г/мин) компонентов плазмы, и составить список директив для расчета.

Скорость подачи аргона в центральный поток плазмы:

$Q_{Ar} = (V_{Ar}^{ц} \cdot M_{Ar})/V_m$ = 1,3 (л/мин) · 40 (г/моль) / 22,4 (л/моль) = 2,32 г/мин.

Скорость подачи водяного аэрозоля в плазменный разряд:

$Q_{H_2O} = V_{р\text{-}ра} \cdot \rho_{р\text{-}ра} \cdot \eta$ = 2,1 (мл/мин) · 1 (г/мл) · 0,035 = 0,074 г/мин.

Скорость введения кислоты, имеющейся в анализируемом водном растворе, в плазменный разряд:

$Q_{HCl} = C_{HCl} \cdot M_{HCl} \cdot V_{р\text{-}ра} \cdot \eta$ = 0,05 (моль/л) · 36,5 (г/моль) · $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ (л/мин) · 0,035 = 0,00013 г/мин.

Скорость введения аналита в плазменный разряд:

$Q_{La} = C_{La} \cdot V_{р\text{-}ра} \cdot \eta$ = $50 \cdot 10^{-6}$ (г/мл) · 2,1 (мл/мин) · 0,035 = $3{,}7 \cdot 10^{-6}$ г/мин.

Здесь $M_{Ar}$ *и* $M_{HCl}$ - молярная масса аргона и HCl, соответственно; $V_m$ = 22,4 л – молярный объем газа при нормальных условиях; $\rho_{р\text{-}ра}$ – плотность раствора.

Плазмообразующий поток аргона в расчетах не учитывается, так как, согласно принятым допущениям (раздел 3), рассматривается только пробоподающий поток аргона.

Большие вариации мощности плазменного разряда соответствует значительному изменению температуры в аналитической зоне плазмы. Принимаем решение рассматривать диапазон возможных температур в аналитической зоне от 5000 до 8000 К с постоянным шагом 500 К.

Лантан имеет низкое значение второго потенциала ионизации атомов (рис. 3.1), но термодинамические данные для иона $La^{2+}$ в базе данных ИВТАНТЕРМО отсутствуют. Поэтому набор этих данных необходимо ввести из Приложения 1 дополнительно с использованием директивы **Incomp**.

Тогда список директив для расчета и исходный химический состав термодинамической системы будет следующим:

```
<Inte<Prte<Prfull<Ion<Prc<Step<Incomp>
p = 1,T = 5000,500,8000,
(2.32%Ar),(0.074%H2O),(0.00013%H1Cl),(0.0000037%La);
+2*La,2500,12000,45.823,0,0,0,19.929,-7.323,0,486400;
end
```

Примеры проведения расчетов концентрации атомов и атомных ионов для различных операционных условий анализа и составов проб приведены в [10].

## 5. РАСЧЕТ ИНТЕНСИВНОСТИ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ

После установления равновесного состава плазмы можно рассчитать интенсивности изучаемых эмиссионных спектральных линий элементов, используя найденные для фиксированных температур концентрации их соответствующих частиц. Расчет интенсивности атомных $I_a$ (нижний индекс – а) и ионных $I_i$ (нижний индекс – i) линий элементов производится по уравнению:

$$I_{a(i)} = \frac{h_p \cdot \nu_{a(i)} \cdot (Ag)_{a(i)}}{Z_{a(i)}(T)} \cdot n_{a(i)} \cdot \exp(-\frac{E_{a(i)}}{k \cdot T}), \qquad (5.1)$$

где $h_p = 6{,}626{\cdot}10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка [14];

$k = 1{,}380{\cdot}10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана [14];

$\nu_{a(i)}$ – частота спектральной линии, $с^{-1}$; $\nu_{a(i)} = \frac{c}{\lambda_{a(i)}}$;

$\lambda_{a(i)}$ – длина волны спектральной линии, м;
$c = 2{,}997 \cdot 10^8$ м/с – скорость света в вакууме [14];
$T$ – температура, К;
$n_{a(i)}$ – концентрация атомов (ионов) в плазме, м$^{-3}$, полученная в результате термодинамических расчетов для определенной температуры конкретной термодинамической системы, реализуемой в индуктивно связанной плазме;
$E_{a(i)}$ – потенциал возбуждения атомной (ионной) линии, Дж. Значения $E_{a(i)}$ приведены в таблицах спектральных линий (обычно в электронвольтах): например, [15] (1 эВ = $1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж);
$(Ag)_{a(i)}$ – вероятность перехода и статистический вес возбужденного уровня атомной или ионной линии. Значения рекомендуется брать из базы данных NIST [16]. Если необходимые сведения в этой базе данных отсутствуют, то можно воспользоваться справочником [17], однако приведенные в нем значения указанных величин являются менее точными;
$Z_{a(i)}$ $(T)$ – сумма по состояниям атомов (ионов), рассчитываемая для атомов и ионов элементов в зависимости от температуры.

В Приложении 2 приведены значения аппроксимирующих коэффициентов температурной зависимости $Z_{a(i)}$ $(T)$ для атомов и ионов элементов:

$$Z_{a(i)}(T) = a + b \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right) + c \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^2 + d \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^3 + e \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^4 + f \cdot \left(\frac{T}{10^3}\right)^5 , \qquad (5.2)$$

а также указан температурный диапазон аппроксимации зависимости сумм по состояниям ($T_{min}$, $T_{max}$).

Как видно из Приложения 2, полиномиальные коэффициенты, взятые из работ [18] и [19], определены для различных температурных диапазонов. Установлено, что рассчитанные суммы по состояниям для атомов и ионов ряда элементов для $T$ = 7000 К по данным этих двух источников не совпадают между собой. Поэтому для расчетов в нижнем диапазоне от 3000 до 6000 К нужно использовать данные из [18], а в верхнем диапазоне от 8000 до 10000 К – из [19]. Для промежуточного диапазона от 6000 до 8000 К нужно применять данные, полученные аппроксимацией переходов от нижнего диапазона к верхнему.

В INTERNET имеется очень удобная программа для определения сумм по состояниям атомов и однократно заряженных ионов при заданной температуре, которую можно найти по адресу
http://www.thespectroscopynet.com/Theory/Partition_Functions.asp?submitted=true, однако использованные в ней справочные данные по энергетическим уровням не указаны.

Точные значения энергий ионизации атомов и ионов, а также значений необходимых физических констант также можно найти в INTERNET: http://www.physics.nist.gov/cuu/index/html.

# 6. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

## 6.1. Влияние температуры плазмы на интенсивность спектральных линий

Температура плазмы определяется, главным образом, высокочастотной мощностью, вкладываемой в плазму, и скоростью транспортирующего потока газа. С повышением мощности разряда и снижением потока транспортирующего газа температура увеличивается. Кроме того, температура определяется также высотой зоны наблюдения плазмы. Изучив температурную зависимость интенсивности спектральных линий можно рекомендовать лучшие операционные параметры для аналитических измерений.

Расчет температурной зависимости интенсивности спектральных линий проводится в диапазоне температур, характерных для различных режимов плазмы индуктивно связанного разряда (5000 – 8000 К) с шагом 500 К при давлении 1 атм.

Алгоритм проведения расчетов обычно реализуется в следующем порядке.

1. Задают расход центрального потока аргона или используют его экспериментальное значение. Переводят объемный (л/мин) расход газа в массовый (г/мин).
2. Задают или используют экспериментальные значения расхода анализируемого раствора и эффективности распылительной системы. Состав анализируемого раствора включает в себя растворитель (обычно вода), матричные компоненты (солевой, кислотный состав), аналит. Если неизвестны экспериментальные значения эффективности генерации аэрозоля, ее принимают равной 2 % для пневматического распылителя и 10 % для ультразвукового. Если используется ультразвуковой распылитель с десольвататором, то необходимо учитывать также степень десольватации аэрозоля, которая составляет обычно ~80 %. Затем определяют массовую скорость (г/мин) введения компонентов аэрозоля в плазму.
3. Составляют список директив для расчета, задают два термодинамических параметра (давление, температуру), исходный химический состав термодинамической системы, численно равный массовой скорости введения исходных составляющих плазмы. С использованием директивы **Incomp** вводят отсутствующие в базе данных ИВТАНТЕРМО термодинамические свойства атомов и атомных ионов (Приложение 1).
4. Вводят исходную информацию в ЭВМ и с использованием программного комплекса рассчитывают свойства и равновесный состав термодинамической системы.

5. Исходя из полученных в ходе расчета равновесных концентраций атомов и ионов аналита по уравнению (5.1) рассчитывают интенсивность соответствующих спектральных линий, используя справочные данные по необходимым атомным константам.

Пример 6.1

Исходные условия для расчетов соответствуют примеру 4.1. Требуется рассчитать зависимость интенсивности спектральных линий La I 521,186; La II 408,672 и La III 237,938 нм от температуры.

Решение примера 6.1

Порядок действий аналитика должен быть следующим.

1. В справочной литературе необходимо предварительно найти необходимые константы для атомных и ионных спектральных линий лантана (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Спектральные характеристики аналитических линий лантана:
$E_{a(i)}$ - потенциалы возбуждения атомных (ионных) линий,
$(Ag)_{a(i)}$ – вероятности переходов и статистические веса возбужденных уровней атомных и ионных линий

| Аналитическая линия, нм | $(Ag)_{a\,(i)}$, $10^{-8}$ $c^{-1}$ [17] | $E_{a\,(i)}$, эВ [15] |
|---|---|---|
| La I 521,186 | 2,0 | 2,89 |
| La II 408,672 | 1,0 | 3,03 |
| La III 237,938 | 1,0* | 5,21 |

Примечание: * – принято условно из-за отсутствия справочных данных.

2. Рассчитывают по уравнению (5.2) для фиксированных изучаемых температур суммы по состояниям атомов и ионов, используя справочные данные из Приложения 2.
3. С использованием программного комплекса «АСТРА» рассчитывают равновесные концентрации атомов и атомных ионов аналита (табл. 6.2). Список директив к расчету и исходный состав системы приведены в примере 4.1.
4. По уравнению (5.1) рассчитывают интенсивность соответствующих спектральных линий (рис. 6.1, табл. 6.3).

Примеры расчетов температурных зависимостей интенсивности спектральных линий атомов и атомных ионов различных элементов можно также найти в работах [22, 23].

Таблица 6.2

Суммы по состояниям *Z*(*T*) и равновесные концентрации *n* атомов и атомных ионов лантана

| Темпера-тура, К | *Z*(*T*) | | | *n*, см$^{-3}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | La I | La II | La III | La I | La II | La III |
| 4000 | 20,00 | 25,16 | 8,20 | $8{,}7046 \cdot 10^{6}$ | $2{,}0287 \cdot 10^{9}$ | $1{,}6677 \cdot 10^{4}$ |
| 4500 | 23,29 | 27,37 | 8,73 | $2{,}5747 \cdot 10^{7}$ | $3{,}1357 \cdot 10^{10}$ | $8{,}0073 \cdot 10^{6}$ |
| 5000 | 26,94 | 29,53 | 9,25 | $1{,}1371 \cdot 10^{8}$ | $1{,}9212 \cdot 10^{11}$ | $2{,}9174 \cdot 10^{8}$ |
| 5500 | 30,97 | 31,68 | 9,75 | $2{,}7170 \cdot 10^{8}$ | $3{,}8334 \cdot 10^{11}$ | $1{,}6376 \cdot 10^{9}$ |
| 6000 | 35,44 | 33,85 | 10,24 | $3{,}7731 \cdot 10^{8}$ | $4{,}2014 \cdot 10^{11}$ | $3{,}9690 \cdot 10^{9}$ |
| 6500 | 40,37 | 36,05 | 10,71 | $4{,}5106 \cdot 10^{8}$ | $3{,}9976 \cdot 10^{11}$ | $7{,}2825 \cdot 10^{9}$ |
| 7000 | 45,78 | 38,30 | 11,16 | $5{,}1475 \cdot 10^{8}$ | $3{,}6974 \cdot 10^{11}$ | $1{,}1767 \cdot 10^{10}$ |
| 7500 | 51,69 | 40,60 | 11,59 | $5{,}7199 \cdot 10^{8}$ | $3{,}3939 \cdot 10^{11}$ | $1{,}7467 \cdot 10^{10}$ |
| 8000 | 58,10 | 42,97 | 12,01 | $6{,}2151 \cdot 10^{8}$ | $3{,}1022 \cdot 10^{11}$ | $2{,}4258 \cdot 10^{10}$ |
| 8500 | 65,03 | 45,39 | 12,41 | $6{,}6123 \cdot 10^{8}$ | $2{,}8241 \cdot 10^{11}$ | $3{,}1856 \cdot 10^{10}$ |
| 9000 | 72,45 | 47,88 | 12,79 | $6{,}8927 \cdot 10^{8}$ | $2{,}5597 \cdot 10^{11}$ | $3{,}9861 \cdot 10^{10}$ |

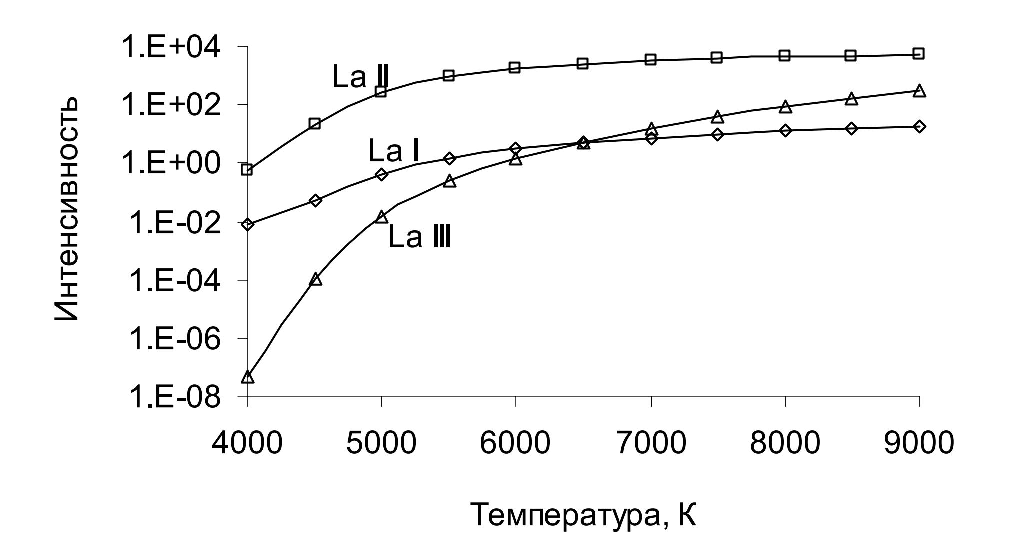



Рис. 6.1. Зависимость интенсивности спектральных линий лантана (La I 521,186; La II 408,672 и La III 237,938 нм) от равновесной температуры плазмы

Таблица 6.3

Изменение интенсивности атомных и ионных линий лантана от температуры

| Температура, К | La I 521,186 нм | La II 408,672 нм | La III 237,938 нм |
|---|---|---|---|
| 4000 | 0,008 | 0,597 | $4{,}64 \cdot 10^{-8}$ |
| 4500 | 0,049 | 22,528 | $1{,}12 \cdot 10^{-4}$ |
| 5000 | 0,393 | 279,43 | 0,015 |
| 5500 | 1,505 | 984,87 | 0,236 |
| 6000 | 3,035 | 1720,9 | 1,362 |
| 6500 | 4,896 | 2413,1 | 5,188 |
| 7000 | 7,122 | 3091,5 | 15,633 |
| 7500 | 9,646 | 3741,6 | 39,788 |
| 8000 | 12,33 | 4331,4 | 88,139 |
| 8500 | 15,00 | 4833,0 | 174,71 |
| 9000 | 17,47 | 5226,6 | 314,90 |

## 6.2. Изучение и прогнозирование матричных влияний

В качестве степени влияния $\gamma(\mathrm{An})_{\mathrm{Mt}}$ матричного элемента Mt (матричный неспектральный эффект) на аналитический сигнал определяемого элемента An (аналит) удобно использовать соотношение интенсивностей спектральной линии определяемого элемента в присутствии (нижний индекс – Mt) и в отсутствие ($H_2O$) матричных элементов:

$$\gamma(\mathrm{An})_{\mathrm{Mt}} = I(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{Mt}} / I(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{H2O}}, \qquad (6.1)$$

где X = I или II для атомной или ионной линии, соответственно.

Расчет значений $\gamma(\mathrm{An\ I})_{\mathrm{Mt}}$ с использованием уравнения (6.1) и учетом принятого допущения, что введение матричного элемента не изменяет температуру плазмы, приводит к следующему выражению

$$\gamma(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{Mt}} = I(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{Mt}} / I(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{H2O}} = n(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{Mt}} / n(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{H2O}}, \qquad (6.2)$$

где $n$(An X) – концентрация атомов (ионов) аналита в плазме. Это позволяет очень просто по результатам термодинамического моделирования определять значения $\gamma(\mathrm{An\ X})_{\mathrm{Mt}}$.

Для решения задачи предварительно необходимо провести расчет равновесного состава плазмы для двух термодинамических систем (не содержащей и содержащей матричные вещества) в интересующем

температурном диапазоне. В расчетах нужно использовать конкретную известную температуру плазмы, или, для прогнозных расчетов, рекомендуется использовать температурный диапазон 5000 ÷ 8000 К с постоянным шагом 500 К. По рассчитанной зависимости $\gamma(An)_{Mt} = f\,(T)$ (рис. 6.2) можно судить об уровне матричных неспектральных влияний, а также подбирать оптимальный температурный режим анализа.

Пример 6.2

Необходимо оценить матричные неспектральные влияния со стороны катионного состава пробы на интенсивность спектральных линий Li I 670,78; Ba I 553,55; Zn I 213,86 нм. Предполагается использовать следующие экспериментальные условия анализа:

- плазмообразующий поток аргона составляет 10 л/мин;
- пробоподающий (центральный) поток аргона $V_{Ar}^{ц}$ = 1 л/мин;
- скорость подачи раствора $V_{р\text{-}ра}$ = 1 мл/мин;
- применяется пневматический распылитель с эффективностью $\eta$ = 2 %;
- состав пробы: солянокислый водный раствор с $C_{HCl}$ = 0,05 моль/л; аналит Ba, Li, Zn с массовой концентрацией элемента Me $C_{Me}$ = 5 мкг/мл; матрица KCl с массовой концентрацией $C_K$ = 10 мг/мл.

Решение примера 6.2

Список директив, с учетом отсутствия в базе данных термодинамических свойств индивидуальных веществ $Ba^+$, $Ba^{2+}$, $La^{2+}$ и исходный состав термодинамических систем будет следующим.

Система 1 (не содержащая матрицу):

```
<Inte<Prte<Prfull<Ion<Prc<Step<Incomp>
p=1,T=5000,500,8000,
(1.78%Ar),(0.02%H2O),(0.0000365%H1Cl),(0.0000001%Li),
(0.0000001%Ba),(0.0000001%Zn);
+1*Ba,2500,6500,41.438,0,0,0,30.891,-7.366,0,163200;
+1*Ba,7000,12000,46.938,0,0,0,13.585,-3.537,0,163200;
+2*Ba,2500,12000,42.819,0,0,0,16.425,-6.034,0,393800;
+2*La,2500,12000,45.823,0,0,0,19.929,-7.323,0,486400;
end
```

Система 2 (содержащая матрицу):

```
<Inte<Prte<Prfull<Ion<Prc<Step<Incomp>
p=1,T=4000,500,9000,
(1.78%Ar),(0.02%H2O),(0.0000365%H1Cl),(0.0000001%Li),
(0.0000001%Ba),(0.0000001%Zn),(0.0002%K1Cl);
+1*Ba,2500,6500,41.438,0,0,0,30.891,-7.366,0,163200;
+1*Ba,7000,12000,46.938,0,0,0,13.585,-3.537,0,163200;
+2*Ba,2500,12000,42.819,0,0,0,16.425,-6.034,0,393800;
+2*La,2500,12000,45.823,0,0,0,19.929,-7.323,0,486400;
end
```

В табл. 6.4 приведены результаты расчета равновесной концентрации атомов аналитов для двух рассматриваемых систем, а также значения матричного влияния хлорида калия на интенсивность спектральных линий в зависимости от температуры. Графически данные зависимости представлены на рис. 6.2.

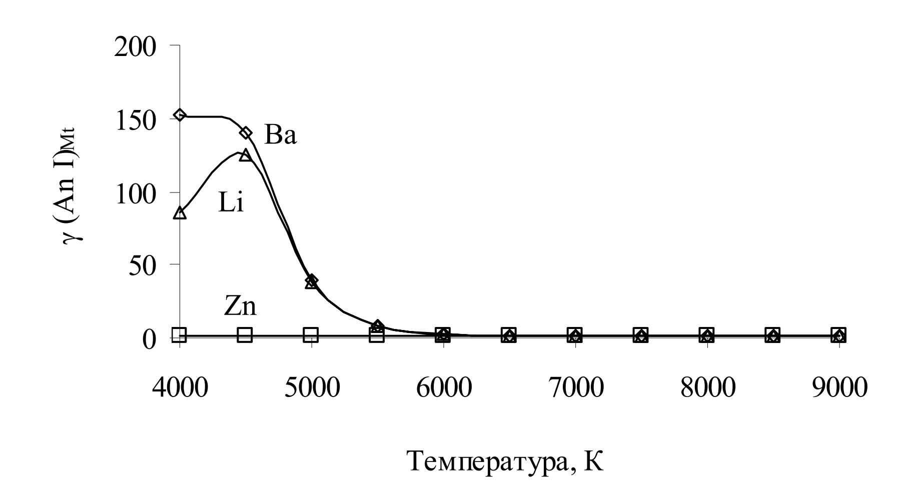



Рис. 6.2. Матричное влияние 10 мг/мл KCl на интенсивность спектральных линий Ba I 553,55 нм, Li I 670,88 нм и Zn I 213,86 нм ($\gamma$(An I)$_{KCl}$ = $I$(An I)$_{KCl}$/$I$(An I)$_{H2O}$) в индуктивно связанной плазме в зависимости от температуры плазмы

Аналогичный пример моделирования матричных неспектральных влияний на интенсивность спектральных линий описан в работе [10].

## 6.3. Снижение пределов обнаружения элементов

Согласно выражениям для интенсивности спектральной линии (5.1) и степени ионизации элемента (уравнение Саха) [24], интенсивность каждой спектральной линии атома или атомного иона любого элемента при определенной температуре плазмы и концентрации электронов в ней достигает максимума. Положение максимума зависит сложным образом от степени ионизации элемента, распределения заселенностей его энергетических уровней и потенциала возбуждения рассматриваемой линии. Известно, что для индуктивно связанной плазмы положение максимума интенсивности спектральной линии коррелирует с высотой зоны наблюдения плазмы в соответствии с изменением температуры плазмы.

Детальные расчеты температурной зависимости интенсивности спектральных линий показали следующее [6]:

– температурные максимумы заметно зависят от соотношения мольных долей аргона, растворителя, аналита и матрицы пробы, так как это влияет на концентрацию электронов в плазме;

Таблица 6.4

Равновесные концентрации атомов ($n(\text{An I})_{Mt}$) Ba, Li, Zn для систем, содержащей матричный элемент и без него, и значения матричного влияния $\gamma(\text{An I})_{Mt}$ на интенсивность спектральных линий этих атомов.

| Температура, К | $n(\text{An I})_{Mt}$ | | | | | | $\gamma(\text{An I})_{Mt}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Система 1 | | | Система 2 | | | | | |
| | Ba | Li | Zn | Ba | Li | Zn | Ba | Li | Zn |
| 4000 | $1{,}0462\cdot10^{7}$ | $3{,}0830\cdot10^{9}$ | $5{,}6442\cdot10^{10}$ | $1{,}5921\cdot10^{9}$ | $2{,}6459\cdot10^{11}$ | $5{,}6787\cdot10^{10}$ | 152,179 | 85,822 | 1,006 |
| 4500 | $1{,}4370\cdot10^{6}$ | $4{,}5538\cdot10^{8}$ | $4{,}4244\cdot10^{10}$ | $2{,}0153\cdot10^{8}$ | $5{,}6712\cdot10^{10}$ | $5{,}0367\cdot10^{10}$ | 140,244 | 124,538 | 1,138 |
| 5000 | $8{,}1533\cdot10^{5}$ | $2{,}8782\cdot10^{8}$ | $2{,}8981\cdot10^{10}$ | $3{,}2229\cdot10^{7}$ | $1{,}1052\cdot10^{10}$ | $4{,}4723\cdot10^{10}$ | 39,529 | 38,399 | 1,543 |
| 5500 | $8{,}0708\cdot10^{5}$ | $3{,}2504\cdot10^{8}$ | $1{,}9863\cdot10^{10}$ | $6{,}7301\cdot10^{6}$ | $2{,}6765\cdot10^{9}$ | $3{,}6497\cdot10^{10}$ | 8,339 | 8,234 | 1,837 |
| 6000 | $8{,}3164\cdot10^{5}$ | $3{,}8959\cdot10^{8}$ | $1{,}4020\cdot10^{10}$ | $2{,}0091\cdot10^{6}$ | $9{,}3450\cdot10^{8}$ | $2{,}2156\cdot10^{10}$ | 2,416 | 2,399 | 1,580 |
| 6500 | $8{,}3431\cdot10^{5}$ | $4{,}6124\cdot10^{8}$ | $1{,}0109\cdot10^{10}$ | $1{,}1140\cdot10^{6}$ | $6{,}1391\cdot10^{8}$ | $1{,}2281\cdot10^{10}$ | 1,335 | 1,331 | 1,215 |
| 7000 | $7{,}8821\cdot10^{6}$ | $5{,}3439\cdot10^{8}$ | $7{,}4469\cdot10^{9}$ | $8{,}7989\cdot10^{6}$ | $5{,}9004\cdot10^{8}$ | $8{,}0311\cdot10^{9}$ | 1,116 | 1,104 | 1,078 |
| 7500 | $9{,}6044\cdot10^{6}$ | $6{,}0607\cdot10^{8}$ | $5{,}6040\cdot10^{9}$ | $1{,}0041\cdot10^{7}$ | $6{,}2996\cdot10^{8}$ | $5{,}7829\cdot10^{9}$ | 1,045 | 1,039 | 1,032 |
| 8000 | $1{,}1269\cdot10^{7}$ | $6{,}7410\cdot10^{8}$ | $4{,}3014\cdot10^{9}$ | $1{,}1496\cdot10^{7}$ | $6{,}8548\cdot10^{8}$ | $4{,}3629\cdot10^{9}$ | 1,020 | 1,017 | 1,014 |
| 8500 | $1{,}2805\cdot10^{7}$ | $7{,}3657\cdot10^{8}$ | $3{,}3597\cdot10^{9}$ | $1{,}2930\cdot10^{7}$ | $7{,}4241\cdot10^{8}$ | $3{,}3830\cdot10^{9}$ | 1,010 | 1,008 | 1,007 |
| 9000 | $1{,}4155\cdot10^{7}$ | $7{,}9160\cdot10^{8}$ | $2{,}6628\cdot10^{9}$ | $1{,}4227\cdot10^{7}$ | $7{,}9475\cdot10^{8}$ | $2{,}6722\cdot10^{9}$ | 1,005 | 1,004 | 1,004 |

– интенсивности атомных линий элементов могут обнаруживать низкотемпературный и высокотемпературный максимумы, а степень проявления максимумов зависит от потенциала ионизации атомов аналита и их концентрации в плазме;

– термохимическое поведение элементов индивидуально: эффективность образования атомов элементов определяется их термодинамическими свойствами, а также химическим составом и термодинамическими свойствами остальных составляющих системы. Поэтому рассмотрение в моделях упрощенных исходных химических систем (обычно это аргон и аналит) будет приводить к ошибочным заключениям по ходу зависимостей интенсивностей спектральных линий от температуры, особенно в низкотемпературной области (до 5000 К).

Снижению пределов обнаружения отвечают те условия анализа, при которых наблюдается максимально возможная интенсивность аналитической линии. Расчет выполняется согласно разделу 6.1.

Пример расчетного нахождения температуры, обеспечивающей максимальную интенсивность спектральных линий определяемых элементов приведен в [23].

## 6.4. Выбор элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии

Для снижения погрешности определения интенсивности спектральных линий аналитов в атомно-эмиссионной спектрометрии используют прием введения внутреннего стандарта в пробы и образцы сравнения. Выбор элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии обычно проводят на основе близости первого потенциала ионизации атомов и потенциала возбуждения спектральной линии с аналогичными характеристиками для аналита. Однако, как показали исследования, выполненные в [6], большой вклад в идентичность поведения интенсивности спектральных линий внутреннего стандарта и аналита вносит также ход температурной зависимости суммы по состояниям атомов этих элементов $Z(T)$.

Поэтому подбор оптимальных внутреннего стандарта и его спектральной линии в методе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой более точно и быстрее можно провести методом термодинамического моделирования, используя количественные расчетные оценки.

### 6.4.1. Коррекция матричных влияний

Для коррекции матричных неспектральных влияний рекомендуется следующий алгоритм моделирования.

1. Определяют круг предполагаемых элементов внутреннего стандарта и их спектральные линии.
2. Задают предполагаемый диапазон изменения концентрации матричных элементов.
3. Задают температурный диапазон (для прогнозных оценок рекомендуется рассмотреть диапазон от 5000 до 8000 К с шагом 500 К).
4. При каждом значении температуры проводят расчет равновесного состава рассматриваемой системы.
5. Используя найденные значения равновесных концентраций атомов (ионов) аналита и элемента внутреннего стандарта рассчитывают интенсивность их спектральных линий и отношение интенсивностей.
6. Получают графические зависимости отношения интенсивности рассматриваемых спектральных линий от концентрации матричного элемента при каждом значении температуры плазмы.
7. Выбирают наилучший элемент внутреннего стандарта и его спектральную линию, а также температурный режим работы плазмы. Оптимальным является вариант, когда отношение интенсивностей не зависит или очень слабо зависит от концентрации матричного элемента.

Примеры расчетного выбора элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии приведены в [25, 26].

### 6.4.2. Использование корреляционных коэффициентов

При выборе внутреннего стандарта для компенсации неконтролируемых изменений операционных параметров наиболее предпочтительным является способ расчета корреляционных коэффициентов. Для реализации этого способа необходимо использовать следующий алгоритм действий.

1. Выбирают ряд элементов, потенциально пригодных к применению в качестве внутреннего стандарта, и их спектральные линии на основе сравнения с аналогичными параметрами (потенциал ионизации, потенциал возбуждения) аналита и его спектральной линии.
2. Для учета влияния изменения температуры плазмы, вызываемого в первую очередь колебаниями мощности плазмы, производят расчет равновесного состава термодинамической системы в диапазоне температур 5000 ÷ 8000 К с постоянным шагом 500 К. Рассчитывают температурные зависимости интенсивности аналитических линий $I_{\text{ан.}}$ и линий сравнения $I_{\text{вн.ст.}}$. Для каждого температурного поддиапазона $T \pm 500$ К определяют зависимости $I_{\text{ан.}} = f(T)$ и $I_{\text{вн.ст.}} = f(T)$. Эти зависимости аппроксимируют в прямые и по величине угла между ними оценивают значение индивидуального коэффициента корреляции $R_T$:

при расчетах упрощенно принимается $R_T$ = 1, если прямые параллельны, и $R_T$ = 0, если прямые перпендикулярны.

3. Рассчитывают индивидуальный коэффициент корреляции, учитывающий нестабильность в подаче аргона $R_{Ar}$. Для этого при исследуемых температурах плазмы теоретически определяют зависимость $I_{ан.} = f(V_{Ar}^{ц})$ и $I_{вн.ст.} = f(V_{Ar}^{ц})$. При этом принимают изменение в расходе центрального потока аргона ± 20 % от номинального значения. Значения $R_{Ar}$ оценивают аналогично $R_T$.
4. Рассчитывают индивидуальный коэффициент корреляции, учитывающий нестабильность в подаче пробы $R_{аэроз}$. Для этого теоретически определяют зависимость $I_{ан.} = f(V_{аэроз})$ и $I_{вн.ст.} = f(V_{аэроз})$. В термодинамических расчетах учитывают изменение в скорости подачи пробы ± 20 % от номинального значения. Значение $R_{аэроз}$ оценивают аналогично $R_T$.
5. При каждом значении температуры рассчитывают суммарный коэффициент корреляции $R_{расч}$, учитывающий одновременное влияние трех исследуемых факторов по соотношению $R_{расч} = 1/3(R_T + R_{Ar} + R_{аэроз})$.
6. На основе сравнения рассчитанных коэффициентов корреляции $R_{расч}$ количественно проводят выбор элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии. Наилучшим вариантом считается, когда $R_{расч} \to 1$.

Пример 6.3

На основе расчета корреляционных коэффициентов выбрать наилучший элемент внутреннего стандарта и его спектральную линию при определении Ca с использованием аналитической линии Ca II 393,36 нм. Для выбора предлагаются следующие линии сравнения Ar I 415,85; In I 451,13; Sr II 407,77; Sc II 361,38 нм.

Предполагается использовать следующие экспериментальные условия:

- плазмообразующий поток аргона составляет 10 л/мин;
- пробоподающий (центральный) поток аргона $V_{Ar}^{ц}$ = 1,1 л/мин;
- скорость подачи раствора $V_{р\text{-}ра}$ = 1 мл/мин;
- пневматический распылитель с эффективностью $\eta$ = 2 %;
- состав пробы: определяемый элемент и элемент внутреннего стандарта с массовой концентрацией $C_{Me}$ = 50 мкг/мл.

Таким образом, для изучения раздельного влияния трех основных параметров индуктивно связанной плазмы нужно рассмотреть системы с исходным составом, представленным в табл. 6.5.

Решение примера 6.3

Для всех рассматриваемых систем необходимо провести расчеты равновесного состава в диапазоне изменения температур 5000 ÷ 8000 К с шагом 500 К.

После определения равновесного состава изучаемых систем для всех пар аналитических линий рассчитывают интенсивности спектральных линий и их отношений в зависимости от варьируемых параметров и нормируют эти значения. В качестве примера такие данные приведены для аналитической пары Ca II 393,36 – In I 451,13 нм при температуре плазмы 5000 К (табл. 6.6).

Таблица 6.5

Состав термодинамических систем Ar – $H_2O$ – Аналит – Внутренний стандарт

| Варьируемый параметр | Степень изменения параметра, % | Массовая скорость поступления компонентов, г/мин | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Ar | $H_2O$ | Аналит | Внутренний стандарт |
| Центральный поток аргона | - 20 | 1,568 | 0,02 | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| | - 10 | 1,764 | 0,02 | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| | 0 | 1,96 | 0,02 | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| | + 10 | 2,156 | 0,02 | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| | + 20 | 2,352 | 0,02 | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Расход аэрозоля | - 20 | 1,96 | 0,016 | $8 \cdot 10^{-7}$ | $8 \cdot 10^{-7}$ |
| | - 10 | 1,96 | 0,018 | $9 \cdot 10^{-7}$ | $9 \cdot 10^{-7}$ |
| | 0 | 1,96 | 0,02 | $1 \cdot 10^{-6}$ | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| | + 10 | 1,96 | 0,022 | $1,1 \cdot 10^{-6}$ | $1,1 \cdot 10^{-6}$ |
| | + 20 | 1,96 | 0,024 | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | $1,2 \cdot 10^{-6}$ |

Используя нормированные значения, получают графические зависимости интенсивности спектральных линий при изменении влияющих параметров для каждого фиксированного значения температуры плазмы. В качестве примера на рис. 6.3 приведены такие зависимости для спектральных линий Ca II 393,36 и In I 451,13 нм при температуре плазмы 5000 К. Аппроксимируют данные зависимости в прямые и по значению угла между ними рассчитывают индивидуальные коэффициенты корреляции (табл. 6.7). Затем рассчитывают суммарный коэффициент корреляции $R_{расч}$, учитывающий одновременное влияние трех исследуемых факторов, как среднее арифметическое индивидуальных коэффициентов корреляции (табл. 6.7).

Таблица 6.6

Влияние варьируемых параметров на интенсивность спектральных линий аналита и элемента внутреннего стандарта при температуре плазмы 5000 К

| Влияющий параметр | | Интенсивность аналитических линий | | Нормированные значения интенсивности аналитических линий | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Ca II 393,36 нм | In I 451,13 нм | Ca II 393,36 нм | In I 451,13 нм |
| *T*, К | 4500 | 4767,01 | 52,64 | 1,00 | 1,00 |
| | 5000 | 9413,00 | 26,50 | 1,97 | 0,50 |
| | 5500 | 16019,78 | 34,86 | 3,36 | 0,66 |
| $V_{Ar}^{ц}$, л/мин | 0,88 | 11564,68 | 37,39 | 1,00 | 1,00 |
| | 0,99 | 10405,98 | 31,29 | 0,90 | 0,84 |
| | 1,1 | 9413,30 | 26,49 | 0,81 | 0,71 |
| | 1,21 | 8593,35 | 22,83 | 0,74 | 0,61 |
| | 1,32 | 7936,64 | 20,09 | 0,69 | 0,54 |
| $V_{р\text{-}ра}$, мл/мин | 0,8 | 7629,84 | 18,87 | 1,00 | 1,00 |
| | 0,9 | 8527,36 | 22,55 | 1,12 | 1,19 |
| | 1,0 | 9413,30 | 26,49 | 1,23 | 1,40 |
| | 1,1 | 10287,66 | 30,70 | 1,35 | 1,63 |
| | 1,2 | 11150,86 | 35,15 | 1,46 | 1,86 |

Исходя из полученных результатов можно рекомендовать наилучший элемент внутреннего стандарта и его спектральную линию.

Подобный пример оценки применимости элемента внутреннего стандарта и его спектральной линии на основе расчетных коэффициентов корреляции описан в [25].

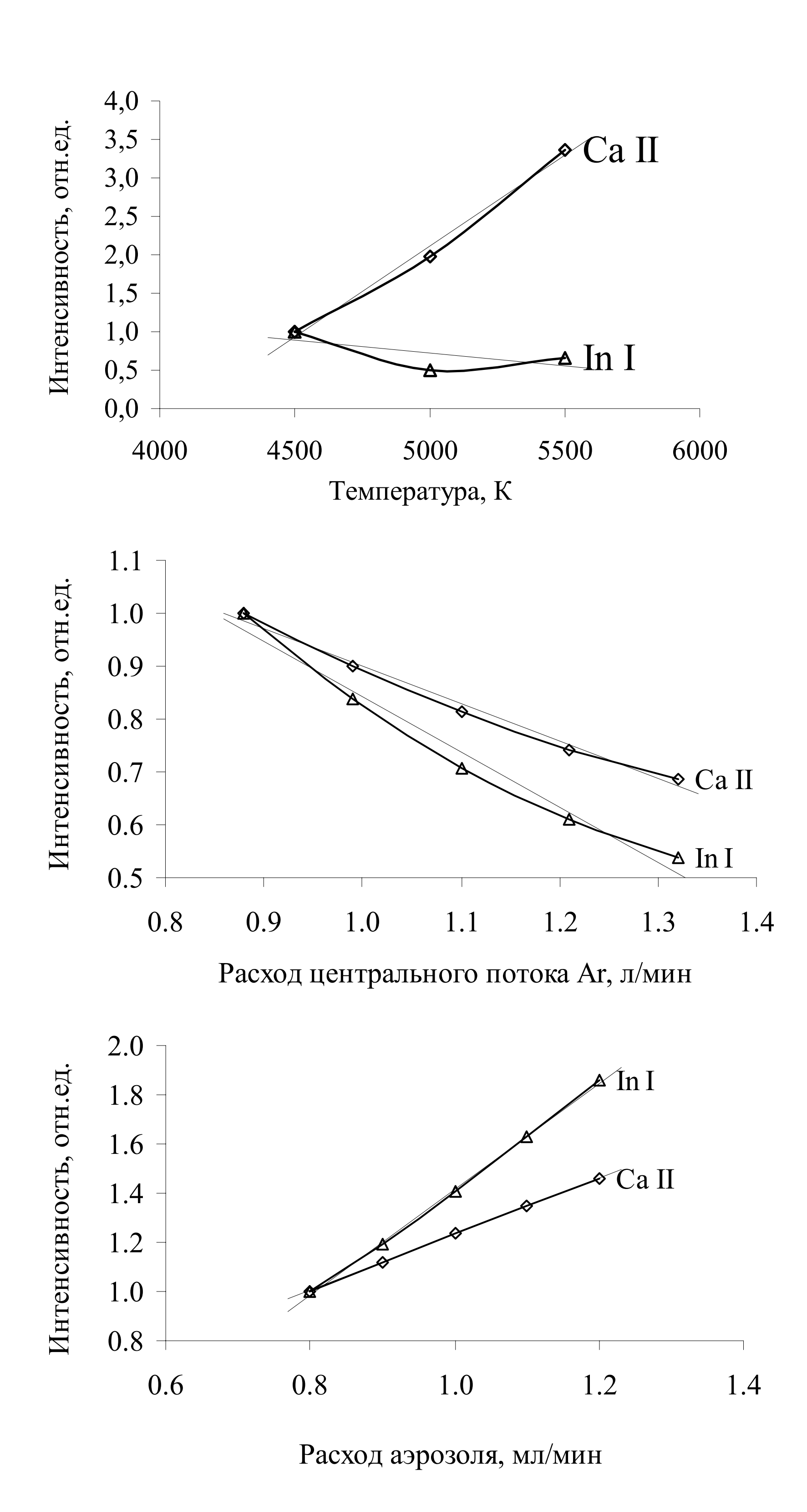



Рис. 6.3. Влияние температуры, изменения расхода центрального потока аргона и расхода аэрозоля на интенсивности спектральных линий Ca II 393,36 и In I 451,13 нм при температуре плазмы 5000 К. Аппроксимация расчетных зависимостей (прямые линии)

Таблица 6.7

Значения рассчитанных индивидуальных коэффициентов корреляции для спектральной линии Ca II 393,36: $R_Т$, $R_{Ar}$, $R_{аэроз}$ – коэффициенты корреляции изменения интенсивности аналитических пар линий, учитывающие влияние одного из изучаемых факторов: температуры, расхода аргона и расхода аэрозоля соответственно; суммарный коэффициент корреляции $R_{расч}$, учитывающий одновременное влияние трех исследуемых факторов

| Коэффициент корреляции | Температура, К | Линия сравнения, нм | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Ar I 415,85 | In I 451,13 | Sr II 407,77 | Sc II 361,38 |
| $R_T$ | 5000 | 0,527 | 0,571 | 0,980 | 0,878 |
| | 6000 | 0,528 | 0,868 | 0,979 | 0,950 |
| | 7000 | 0,531 | 0,867 | 0,972 | 0,949 |
| | 8000 | 0,538 | 0,893 | 0,965 | 0,949 |
| $R_{Ar}$ | 5000 | 0,564 | 0,879 | 0,9998 | 0,992 |
| | 6000 | 0,564 | 0,967 | 0,9995 | 0,9994 |
| | 7000 | 0,558 | 0,985 | 0,9994 | 0,9998 |
| | 8000 | 0,548 | 0,993 | 0,9995 | 0,9998 |
| $R_{аэроз}$ | 5000 | 0,415 | 0,821 | 0,9995 | 0,987 |
| | 6000 | 0,414 | 0,950 | 0,9993 | 0,9991 |
| | 7000 | 0,414 | 0,977 | 0,9991 | 0,9998 |
| | 8000 | 0,414 | 0,989 | 0,9992 | 0,9997 |
| $R_{расч}$ | 5000 | 0,502 | 0,757 | 0,993 | 0,952 |
| | 6000 | 0,502 | 0,928 | 0,993 | 0,982 |
| | 7000 | 0,501 | 0,943 | 0,990 | 0,983 |
| | 8000 | 0,515 | 0,958 | 0,988 | 0,983 |

### 6.5. Аксиально наблюдаемая плазма

При аксиальном наблюдении плазмы регистрируемое излучение поступает из различных температурных зон вдоль факела плазмы.

В этом случае применение эффективной температуры плазмы при термодинамических расчетах, в отличие от радиально наблюдаемой плазмы, не позволяет адекватно описывать явления, наблюдаемые при аксиальном отборе излучения.

В связи с этим для аксиально наблюдаемой плазмы предложена модель, которая учитывает температурное распределение вдоль по факелу плазмы. Данная модель предполагает разбиение факела плазмы вдоль оси наблюдения по зонам (5 – 6 зон), имеющим различные температуры, которые соответствуют экспериментально определенному аксиальному профилю температуры. Для каждой температурной зоны рассчитывается парциальная интенсивность спектральных линий ($I_j$) и затем в качестве теоретического аналитического сигнала для каждой спектральной линии используется сумма этих интенсивностей $I = \Sigma I_j$.

Если экспериментальный температурный профиль вдоль по факелу плазмы не определен, возможно использование аксиального распределения температуры, взятого из другой экспериментальной работы. Но при этом операционные параметры плазмы, используемые при определении распределения температуры, должны быть по возможность близки к операционным параметрам моделируемой плазмы.

Пример 6.4

Оценить уровень матричных неспектральных влияний элементов Ca, Mg, Na и Li на интенсивность атомной линии калия K I 766,49 нм при аксиальном наблюдении плазмы.

Предполагается использовать следующие экспериментальные условия:

- плазмообразующий поток аргона составляет 15 л/мин;
- пробоподающий (центральный) поток аргона $V_{Ar}^{ц}$ = 0,55 л/мин;
- скорость подачи раствора $V_{р\text{-}ра}$ = 1 мл/мин;
- пневматический распылитель с эффективностью $\eta$ = 2 %;
- состав пробы: азотнокислый водный раствор $C_{HNO_3}$ = 1 %; матричный элемент (Ca, Mg, Na, Li) с массовой концентрацией $C_{Me}$ = 250 мг/л; аналит $C_K$ = 20 мг/л;

– мощность W = 1,35 кВт.

Решение примера 6.4

В этом случае при моделировании нужно рассмотреть следующие термодинамические системы ($Ar – H_2O – HNO_3 – K$), ($Ar – H_2O – HNO_3 – Mt – K$) с исходным составом: расход центрального потока аргона – 0,982 г/мин: $H_2O$ – 0,02 г/мин: $HNO_3$ – 0,0002 г/мин; матричного элемента – $5{\cdot}10^{-6}$ г/мин, аналита – $4{\cdot}10^{-7}$ г/мин.

Экспериментальное аксиальное распределение температуры *T* вдоль осевой зоны факела плазмы при близких операционных условиях анализа было определено, например, в работе [2] при мощности плазмы 1,5 кВт и расходе центрального потока аргона 1,2 л/мин (табл. 6.8). Его можно использовать для решения данного примера.

Первоначально проводят расчет равновесного состава плазмы, как в случае ввода матричного элемента, так и без него для выделенных, например, шесть температурных зон вдоль факела плазмы. Затем, используя полученные в этих расчетах равновесные значения концентрации атомов калия в каждой зоне плазмы, определяют интенсивности аналитической линии K I 766,49 нм для каждой выделенной температурной зоны плазмы (табл. 6.8). Согласно модели, для аксиально наблюдаемой плазмы в качестве аналитического сигнала используют сумму интенсивностей атомной линии калия по всем зона наблюдения. Тогда, например, расчет увеличения сигнала калия в присутствии различных матричных элементов (Mt) можно провести по формуле (рис. 6.4):

$$\text{Увеличение сигнала} = \frac{\sum_{i=1}^{n}(I(\mathrm{K\ I\ 766{,}49})_{\mathrm{Mt}}}{\sum_{i=1}^{n}(I(\mathrm{K\ I\ 766{,}49})_{\mathrm{H_2O}}}\ 100\ \%\,.$$

Таблица 6.8

Значения интенсивностей атомной линии калия *I* (К I) для водных растворов (нижний индекс $H_2O$) и растворов содержащих матричные элементы (Ca, Mg, Na или Li) в концентрации 0,25 г/л (нижний индекс Ca, Mg, Na или Li, соответственно) при различных высотах наблюдения

| Высота наблюдения $h_i$, мм | Температура, К (из [2]) | $I$ (K I)$_{H2O}$ | $I$ (K I)$_{Ca}$ | $I$ (K I)$_{Mg}$ | $I$ (K I)$_{Na}$ | $I$ (K I)$_{Li}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 4800 | 7,15 | 33,43 | 41,90 | 56,31 | 179,02 |
| 12,5 | 5300 | 11,35 | 18,87 | 24,06 | 25,94 | 70,73 |
| 15 | 6000 | 26,27 | 28,26 | 29,53 | 29,82 | 39,54 |
| 17,5 | 6000 | 26,27 | 28,26 | 29,53 | 29,82 | 39,54 |
| 20 | 6000 | 26,27 | 28,26 | 29,53 | 29,82 | 39,54 |
| 22,5 | 6100 | 29,39 | 31,10 | 32,18 | 32,42 | 40,48 |
| 25 | 6000 | 26,27 | 28,26 | 29,53 | 29,82 | 39,54 |

Пример проведения расчетов для индуктивно связанной плазмы с аксиальным наблюдением спектров приведен также в [27].

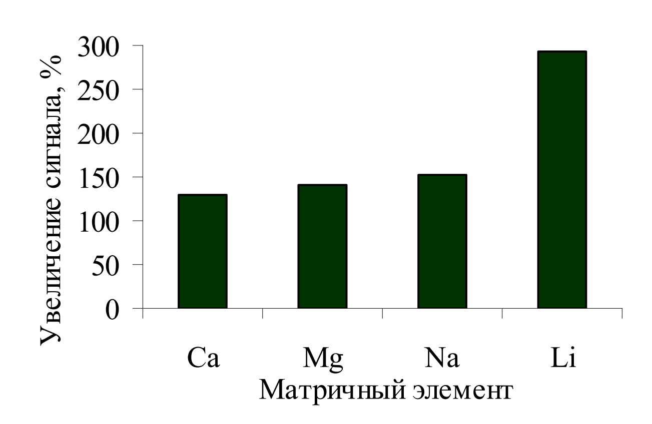



Рис. 6.4. Увеличение интенсивности атомной линии калия в присутствии матричных элементов

### 6.6. Показатель «жесткости» плазмы

В атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой широко используется показатель «жесткости» плазмы, выражаемый отношением интенсивностей ионной и атомной линий магния [10] (Mg II 280,27 нм и Mg I 285,21 нм). Этот показатель комплексно характеризует эффективность передачи энергии высокочастотного генератора к плазме, время пребывания частиц в плазме разряда, условия атомизации элементов и ионизации их атомов, эффективность возбуждения их спектральных линий, степень нагрузки плазмы аэрозолем и матричный состав образца, вводимого в плазму. Показатель «жесткости» плазмы можно также использовать как практический аналитический критерий оценки условий возбуждения спектральных линий в присутствии матричных элементов, т.е. однозначно связать степень проявления матричного неспектрального эффекта с «жесткостью» плазмы. Во многих опубликованных методиках атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой первоначально указывается значение показателя «жесткости» плазмы, которое нужно реализовать для реализации данной методики анализа.

Если в результате термодинамического моделирования выбраны оптимальные операционные условия возбуждения спектров, определяющие температурный режим плазмы, то для контроля реализации этих условий рекомендуется одновременно рассчитать и значение показателя «жесткости» плазмы. Для этого при выбранных условиях определения аналитов методом термодинамического моделирования проводится расчет равновесных концентраций атомов и ионов магния в системе, а затем расчет отношения интенсивностей

вышеуказанных ионной и атомной линии магния – т.е. показателя «жесткости» плазмы.

Пример проведения подобных расчетов приведен в [10].

**Библиографический список**


1. Alder J.F. Electronic excitation and ionization temperature measurements in a high frequency inductively coupled argon plasma source and the influence of water vapour on plasma parameters / J.F. Alder, R.M. Bombelka, G.F. Kirkbright // Spectrochimica Acta. Part B. 1980. V. 35. P. 163-175.
2. Huang M. Comparison of electron concentrations, electron temperatures, gas kinetic temperatures, and excitation temperatures in argon ICPs operated at 27 and 40 MHz / M. Huang, S.A. Lehn, E.J. Andrews, G.M. Hieftje // Spectrochimica Acta. Part B. 1997. V. 52. P. 1173-1193.
3. Kawaguchi H. Axial profiles of excitation and gas temperatures in an inductively coupled plasma / H. Kawaguchi, T. Ito, A. Mizuike // Spectrochimica Acta. Part B. 1981. V. 36, № 7. P. 731-739.
4. Haraguchi H. Inductively coupled plasma in analytical atomic spectrometry: excitation mechanisms and analytical feasibilities / H. Haraguchi, T. Hasegawa, M. Abdullah // Pure & Appl. Chem. 1988. V. 60, № 5. P. 685-696.
5. Kalnicky D.J. Excitation temperatures and electron number densities experienced by inductively coupled plasmas with and withgout the presence of an easily ionized element / D.J. Kalnicky, V.A. Fassel, R.N. Kniseley // Applied Spectroscopy. 1977. V. 31, № 2. P. 137-150.
6. Данилова Д.А. Исследование термохимических процессов и управление ими в методе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой Дис. … канд. хим. наук. Екатеринбург: ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет – УПИ, 2004. 229 с.
7. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
8. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд-во Южно-Уральского госуниверситета, 1999. 256 с.
9. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург, 1997. 231 с.
10. Пупышев А.А. Данилова Д.А. Разработка модели термохимических процессов для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Часть I. Матричные неспектральные помехи // Аналитика и контроль. 2001. Т. 5, № 2. С. 112-136.

11. Pupyshev A.A., Semenova E.V. Formation of doubly charged atomic ions in the inductively coupled plasma // Spectrochimica Acta. Part B. 2001. V. 56. P.2397-2418.
12. Пупышев А.А., Луцак А.К. Возможности термодинамического моделирования термохимических процессов в плазме индуктивно связанного разряда // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 4. С. 304-315.
13. Пупышев А.А., Семенова Е.В. Образование двухзарядных атомных ионов в плазме индуктивно-связанного разряда // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 2. С. 120-140.
14. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Параметры атомов и атомных ионов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
15. Таблицы спектральных линий / А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский и др. М.: Наука, 1969. 784 с.
16. Atomic Spectra Databases. Version 2.0. National Institute of Standards and Technology (NIST), USA. 1999 (http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html).
17. Корлисс Ч., Бозман У. Вероятности переходов и силы осцилляторов 70 элементов.: М.: Мир, 1968. 562 с.
18. De Galan L. The electronic partition functions of atoms and ions betwen 1500 and 7000 K / L. De Galan, R. Smith, J.D. Winefordner // Spectrochimica Acta. Part B. 1968. V. 23B. P. 521-525.
19. Tamaki S. The electronic partition functions of atoms and ions betwen 7000 and 12000 K / S. Tamaki, T. Kuroda // Spectrochimica Acta. Part B. 1987. V. 42, № 10. P. 1105-1111.
20. Пупышев А.А., Семенова Е.В. Суммы по состояниям двукратно заряженных атомных ионов 35 элементов // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов № 10. Екатеринбург: УГТУ, 2002. С. 17-20.
21. Fagetter B. The electronic partition functions of lanthanide atoms and ions between 1500 and 8000 K / B. Fagetter, G. Heisz, M.W. Blades // Spectrochimica Acta. Part B. 1987. V. 42B, № 11-12. P. 1235-1236.
22. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Оценка применимости квазиравновесной термодинамической модели для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов № 15. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2003. С. 91- 102.
23. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Расчетные температурные максимумы интенсивности спектральных линий в индуктивно связанной плазме // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов № 16. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. С. 45-62.

24. Спектральный анализ чистых веществ / Под. ред. Х.И. Зильберштейна.: С.-Пб.: Химия, 1994. 336 с.
25. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Теоретический выбор внутреннего стандарта для метода атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов № 11. Екатеринбург: УГТУ, 2002. С. 69-77.
26. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Теоретический выбор внутреннего стандарта при определении фосфора и серы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов № 17. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. С. 27-32.
27. Пупышев А.А., Данилова Д.А. Моделирование сигналов атомной эмиссии элементов при возбуждении спектров в индуктивно связанной плазме и аксиальном ее наблюдении // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвузовский сборник научных трудов № 17. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. С. 41-51.

Приложение 1

Комплекты термодинамических свойств атомов и ионов

| Атом или ион | $T_{min}$, K | $T_{max}$, K | Коэффициенты, кал/(моль·К) | | | | | | | DH, кал/моль | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | $\varphi_1$ | $\varphi_2$ | $\varphi_3$ | $\varphi_4$ | $\varphi_5$ | $\varphi_6$ | $\varphi_7$ | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| $Ag^{+}$ | 1500 | 7000 | 37,797 | 0 | 0 | 0 | 43,099 | -56,957 | 31,038 | 242808 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 42,588 | 0 | 0 | 0 | 17,168 | -10,123 | 2,885 | 242808 | 12 |
| $Al^{2+}$ | 2500 | 6000 | 35,818 | 0 | 0 | 0 | 3,792 | -0,467 | 0,025 | 650300 | * |
| | 6000 | 12000 | 39,715 | 0 | 0 | 0 | 1,744 | -0,100 | 0,003 | 650300 | * |
| $Ar^{2+}$ | 2500 | 6000 | 38,876 | 0 | 0 | 0 | 4,140 | -0,518 | 0,028 | 1000500 | * |
| | 6000 | 12000 | 43,238 | 0 | 0 | 0 | 1,833 | -0,103 | 0,003 | 1000500 | * |
| $As^{0}$ | 298 | 2400 | 53,97 | 4,920 | 0,00001 | -0,0019 | 0,302 | 0 | 0 | 67519 | 9 |
| | 2400 | 6000 | 54,175 | 5,064 | 0 | 0,0155 | 0 | 0 | 0 | 67519 | 9 |
| $As^{2+}$ | 2500 | 6000 | 38,149 | 0 | 0 | 0 | 4,529 | -0,559 | 0,029 | 724400 | * |
| | 6000 | 12000 | 42,910 | 0 | 0 | 0 | 2,058 | -0,122 | 0,003 | 724400 | * |
| $Au^{0}$ | 298 | 3000 | 54,377 | 4,460 | 0,00017 | -0,0245 | 2,401 | 0 | 0 | 86239 | 9 |
| | 3000 | 6000 | 54,377 | 4,460 | 0,00021 | -0,0246 | 2,400 | 0 | 0 | 86239 | 9 |
| $Au^{+}$ | 1500 | 7000 | 39,776 | 0 | 0 | 0 | 41,457 | -53,554 | 31,263 | 300945 | 12 |

Продолжение приложения 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Au^{+}$ | 5000 | 9000 | 44,571 | 0 | 0 | 0 | 14,248 | -2,615 | 0,111 | 300945 | 12 |
| $B^{2+}$ | 2500 | 6000 | 33,093 | 0 | 0 | 0 | 3,792 | -0,467 | 0,025 | 904500 | * |
| | 6000 | 12000 | 21,442 | 0 | 0 | 0 | 8,776 | -1,132 | 0,052 | 904500 | * |
| $Ba^{2+}$ | 2500 | 12000 | 42,819 | 0 | 0 | 0 | 16,425 | -6,034 | 0 | 393800 | 13 |
| $Be^{2+}$ | 2500 | 12000 | 34,704 | 0 | 0 | 0 | 16,426 | -6,803 | 0 | 711300 | 13 |
| $Bi^{+}$ | 1500 | 7000 | 39,906 | 0 | 0 | 0 | 41,774 | -54,040 | 30,909 | 217937 | 12 |
| $Br^{0}$ | 1500 | 7000 | 37,797 | 0 | 0 | 0 | 43,099 | -56,957 | 31,038 | 242808 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 42,588 | 0 | 0 | 0 | 17,168 | -10,123 | 2,885 | 242808 | 12 |
| $Br^{+}$ | 2400 | 5000 | 40,101 | 0 | 0 | 0 | 44,775 | -60,577 | 36,267 | 299702 | 12 |
| | 5000 | 1200 | 44,188 | 0 | 0 | 0 | 20,862 | -12,582 | 3,296 | 299702 | 12 |
| $Br^{2+}$ | 2500 | 6000 | 40,460 | 0 | 0 | 0 | 3,772 | -0,466 | 0,026 | 804000 | * |
| | 6000 | 12000 | 44,474 | 0 | 0 | 0 | 1,632 | -0,078 | 0,002 | 804000 | * |
| $C^{2+}$ | 2500 | 6000 | 32,022 | 0 | 0 | 0 | 3,797 | -0,468 | 0,025 | 991540 | * |
| | 6000 | 12000 | 35,881 | 0 | 0 | 0 | 1,764 | -0,103 | 0,003 | 991540 | * |
| $Ca^{2+}$ | 2500 | 12000 | 39,151 | 0 | 0 | 0 | 16,424 | -6,033 | 0 | 457100 | 13 |
| $Ce^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47.366 | 0 | 0 | 0 | 24.142 | -9.241 | 0 | 476600 | 13 |
| $Cl^{0}$ | 2400 | 5000 | 37,603 | 0 | 0 | 0 | 45,119 | -63,831 | 39,014 | 27492,9 | 12 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cl^0$ | 5000 | 12000 | 41,935 | 0 | 0 | 0 | 19,583 | -12,209 | 3,281 | 27492,9 | 12 |
| $Cl^+$ | 2400 | 5000 | 38,260 | 0 | 0 | 0 | 45,626 | -64,604 | 39,801 | 329184 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 42,638 | 0 | 0 | 0 | 19,656 | -11,795 | 3,094 | 329184 | 12 |
| $Cl^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,993 | 0 | 0 | 0 | 3,810 | -0,475 | 0,026 | 877700 | * |
| | 6000 | 12000 | 42,184 | 0 | 0 | 0 | 1,600 | -0,078 | 0,002 | 877700 | * |
| $Co^{2+}$ | 2500 | 6000 | 41,616 | 0 | 0 | 0 | 4,384 | -0,560 | 0,031 | 676700 | * |
| | 6000 | 12000 | 46,483 | 0 | 0 | 0 | 1,809 | -0,096 | 0,002 | 676700 | * |
| $Cr^{2+}$ | 2500 | 6000 | 39,288 | 0 | 0 | 0 | 3,605 | -0,416 | 0,022 | 630900 | * |
| | 6000 | 12000 | 42,373 | 0 | 0 | 0 | 1,903 | -0,098 | 0,002 | 630900 | * |
| $Cu^{2+}$ | 2500 | 12000 | 44,210 | 0 | 0 | 0 | 17,651 | -6,577 | 0 | 726500 | 13 |
| $Dy^0$ | 2500 | 12000 | 46,819 | 0 | 0 | 0 | 25,059 | -7,223 | 0 | 70071 | 13 |
| $Dy^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,848 | 0 | 0 | 0 | 21,611 | -7,127 | 0 | 475800 | 13 |
| $Er^+$ | 2500 | 12000 | 48,367 | 0 | 0 | 0 | 21,776 | -6,550 | 0 | 216620 | 13 |
| $Er^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,993 | 0 | 0 | 0 | 18,492 | -5,527 | 0 | 491600 | 13 |
| $Eu^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,660 | 0 | 0 | 0 | 14,523 | -4,008 | 0 | 432800 | 13 |
| $F^0$ | 2400 | 5000 | 36,058 | 0 | 0 | 0 | 44,058 | -62,106 | 37,896 | 17414,5 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 40,286 | 0 | 0 | 0 | 19,158 | -11,817 | 3,145 | 17414,5 | 12 |

Продолжение приложения 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $F^{+}$ | 2400 | 5000 | 36,753 | 0 | 0 | 0 | 44,552 | -63,099 | 38,701 | 420706 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 41,091 | 0 | 0 | 0 | 19,021 | -11,576 | 3,088 | 420706 | 12 |
| $F^{2+}$ | 2500 | 6000 | 40,861 | 0 | 0 | 0 | 3,875 | -0,456 | 0,024 | 1227100 | * |
| | 6000 | 12000 | 44,624 | 0 | 0 | 0 | 1,908 | -0,106 | 0,003 | 1227100 | * |
| $Fe^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,264 | 0 | 0 | 0 | 4,695 | -0,599 | 0,034 | 654400 | * |
| | 6000 | 12000 | 42,110 | 0 | 0 | 0 | 2,022 | -0,101 | 0,002 | 654400 | * |
| $Ga^{2+}$ | 2500 | 6000 | 38,638 | 0 | 0 | 0 | 3,797 | -0,468 | 0,025 | 676400 | * |
| | 6000 | 12000 | 42,552 | 0 | 0 | 0 | 1,740 | -0,100 | 0,002 | 676400 | * |
| $Gd^{2+}$ | 2500 | 12000 | 49,110 | 0 | 0 | 0 | 21,099 | -7,972 | 0 | 517000 | 13 |
| $Ge^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,377 | 0 | 0 | 0 | 3,800 | -0,469 | 0,025 | 639600 | * |
| | 6000 | 12000 | 41,277 | 0 | 0 | 0 | 1,748 | -0,101 | 0,003 | 639600 | * |
| $Ho^{0}$ | 2500 | 12000 | 46,985 | 0 | 0 | 0 | 24,254 | -8,015 | 0 | 72235 | 13 |
| $Ho^{2+}$ | 2500 | 12000 | 48,775 | 0 | 0 | 0 | 16,707 | -3,887 | 0 | 483200 | 13 |
| $I^{+}$ | 1500 | 7000 | 41,539 | 0 | 0 | 0 | 42,265 | -53,561 | 29,016 | 266524 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 45,316 | 0 | 0 | 0 | 20,463 | -12,135 | 3,173 | 266524 | 12 |
| $K^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,385 | 0 | 0 | 0 | 4,174 | -0,529 | 0,028 | 850960 | * |
| | 6000 | 12000 | 41,816 | 0 | 0 | 0 | 1,830 | -0,107 | 0,003 | 850960 | * |

Продолжение приложения 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Kr^{2+}$ | 2500 | 6000 | 36,665 | 0 | 0 | 0 | 4,064 | -0,507 | 0,027 | 884800 | * |
| | 6000 | 12000 | 40,924 | 0 | 0 | 0 | 1,822 | -0,106 | 0,003 | 884800 | * |
| $La^{2+}$ | 2500 | 12000 | 45,823 | 0 | 0 | 0 | 19,929 | -7,323 | 0 | 486400 | 13 |
| $Li^{2+}$ | 2500 | 6000 | 31,773 | 0 | 0 | 0 | 3,791 | -0,467 | 0,025 | 1906340 | * |
| | 6000 | 12000 | 35,677 | 0 | 0 | 0 | 1,740 | -0,100 | 0,002 | 1906340 | * |
| $Lu^{0}$ | 2500 | 12000 | 46,592 | 0 | 0 | 0 | 18,763 | -5,759 | 0 | 102435 | 13 |
| $Lu^{+}$ | 2500 | 12000 | 41,971 | 0 | 0 | 0 | 20,217 | -5,862 | 0 | 227600 | 13 |
| $Lu^{2+}$ | 2500 | 12000 | 44,063 | 0 | 0 | 0 | 20,873 | -7,600 | 0 | 548000 | 13 |
| $Mg^{2+}$ | 2500 | 12000 | 37,660 | 0 | 0 | 0 | 16,425 | -6,034 | 0 | 557900 | 13 |
| $Mn^{2+}$ | 2500 | 6000 | 40,073 | 0 | 0 | 0 | 3,833 | -0,479 | 0,026 | 599840 | * |
| | 6000 | 12000 | 44,808 | 0 | 0 | 0 | 1,448 | -0,069 | 0,002 | 599840 | * |
| $Mo^{2+}$ | 2500 | 6000 | 35,818 | 0 | 0 | 0 | 3,792 | -0,467 | 0,025 | 692700 | * |
| | 6000 | 12000 | 39,715 | 0 | 0 | 0 | 1,744 | -0,100 | 0,003 | 692700 | * |
| $N^{2+}$ | 2500 | 6000 | 35,692 | 0 | 0 | 0 | 3,931 | -0,490 | 0,026 | 1130300 | * |
| | 6000 | 12000 | 39,787 | 0 | 0 | 0 | 1,771 | -0,102 | 0,003 | 1130300 | * |
| $Na^{2+}$ | 2500 | 6000 | 31,773 | 0 | 0 | 0 | 3,791 | -0,467 | 0,025 | 1234740 | * |
| | 6000 | 12000 | 35,677 | 0 | 0 | 0 | 1,740 | -0,100 | 0,002 | 1234740 | * |

Продолжение приложения 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Nd^{+}$ | 2500 | 12000 | 47,675 | 0 | 0 | 0 | 27,727 | -9,843 | 0 | 204900 | 13 |
| $Nd^{2+}$ | 2500 | 12000 | 48,148 | 0 | 0 | 0 | 20,500 | -7,260 | 0 | 452200 | 13 |
| $Ne^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,156 | 0 | 0 | 0 | 4,073 | -0,512 | 0,027 | 1444700 | * |
| | 6000 | 12000 | 41,507 | 0 | 0 | 0 | 1,785 | -0,102 | 0,003 | 1444700 | * |
| $Ni^{2+}$ | 2500 | 6000 | 40,977 | 0 | 0 | 0 | 4,349 | -0,548 | 0,030 | 696700 | * |
| | 6000 | 12000 | 45,632 | 0 | 0 | 0 | 1,891 | -0,107 | 0,003 | 696700 | * |
| $O^{2+}$ | 2500 | 6000 | 36,646 | 0 | 0 | 0 | 4,019 | -0,504 | 0,027 | 1182850 | * |
| | 6000 | 12000 | 40,936 | 0 | 0 | 0 | 1,760 | -0,099 | 0,002 | 1182850 | * |
| $Os^{0}$ | 1500 | 7000 | 43,518 | 0 | 0 | 0 | 45,431 | -52,006 | 27,023 | 187390 | 12 |
| $Os^{+}$ | 1500 | 7000 | 44,100 | 0 | 0 | 0 | 42,042 | -47,192 | 30,051 | 384871 | 12 |
| $P^{0}$ | 2400 | 5000 | 37,231 | 0 | 0 | 0 | 41,243 | -56,150 | 35,242 | 74140,4 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 40,697 | 0 | 0 | 0 | 19,762 | -10,793 | 2,783 | 74140,4 | 12 |
| $P^{+}$ | 2400 | 5000 | 37,772 | 0 | 0 | 0 | 46,038 | -64,929 | 39,939 | 317460 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 42,124 | 0 | 0 | 0 | 20,176 | -12,227 | 3,223 | 317460 | 12 |
| $P^{2+}$ | 2500 | 6000 | 38,638 | 0 | 0 | 0 | 3,797 | -0,468 | 0,025 | 772900 | * |
| | 6000 | 12000 | 42,552 | 0 | 0 | 0 | 1,740 | -0,100 | 0,002 | 772900 | * |
| $Pb^{2+}$ | 2500 | 12000 | 44,047 | 0 | 0 | 0 | 16,413 | -6,023 | 0 | 564500 | 13 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Pd^{+}$ | 1500 | 7000 | 41,132 | 0 | 0 | 0 | 44,701 | -57,721 | 31,091 | 281278 | 12 |
| $Pm^{0}$ | 2500 | 12000 | 47,756 | 0 | 0 | 0 | 22,222 | -7,933 | 0 | 79205 | 13 |
| $Pm^{+}$ | 2500 | 12000 | 48,588 | 0 | 0 | 0 | 22,358 | -8,223 | 0 | 207300 | 13 |
| $Pm^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,886 | 0 | 0 | 0 | 20,649 | -7,496 | 0 | 458600 | 13 |
| $Pr^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,438 | 0 | 0 | 0 | 22,114 | -7,414 | 0 | 453600 | 13 |
| $Pt^{+}$ | 1500 | 7000 | 43,025 | 0 | 0 | 0 | 42,953 | -49,807 | 25,773 | 341116 | 12 |
| | 5000 | 9000 | 46,235 | 0 | 0 | 0 | 24,796 | -15,856 | 4,859 | 341116 | 12 |
| $Re^{0}$ | 1500 | 7000 | 43,298 | 0 | 0 | 0 | 39,994 | -49,607 | 29,852 | 183919 | 12 |
| $Rh^{0}$ | 1500 | 7000 | 41,695 | 0 | 0 | 0 | 51,028 | -64,783 | 34,764 | 131526 | 12 |
| $Rh^{+}$ | 1500 | 7000 | 41,618 | 0 | 0 | 0 | 47,617 | -61,885 | 35,191 | 305107 | 12 |
| $Ru^{0}$ | 1500 | 7000 | 42,490 | 0 | 0 | 0 | 45,402 | -45,523 | 24,553 | 155500 | 12 |
| $Ru^{+}$ | 1500 | 7000 | 41,911 | 0 | 0 | 0 | 48,619 | -61,167 | 33,278 | 326881 | 12 |
| $S^{0}$ | 2400 | 5000 | 38,297 | 0 | 0 | 0 | 44,238 | -61,711 | 37,785 | 64649,7 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 42,378 | 0 | 0 | 0 | 19,951 | -12,175 | 3,261 | 64649,7 | 12 |
| $S^{+}$ | 2400 | 5000 | 37,231 | 0 | 0 | 0 | 42,438 | -59,650 | 37,425 | 304027 | 12 |
| | 5000 | 12000 | 41,360 | 0 | 0 | 0 | 17,676 | -9,082 | 2,200 | 304027 | 12 |
| $S^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,810 | 0 | 0 | 0 | 4,330 | -0,550 | 0,030 | 842200 | * |

Продолжение приложения 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S^{2+}$ | 6000 | 12000 | 42,412 | 0 | 0 | 0 | 1,880 | -0,106 | 0,003 | 842200 | * |
| $Sb^{+}$ | 1500 | 7000 | 37,002 | 0 | 0 | 0 | 54,196 | -66,258 | 33,774 | 263471 | 12 |
| $Sc^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,078 | 0 | 0 | 0 | 3,792 | -0,467 | 0,025 | 536700 | * |
| | 6000 | 12000 | 40,994 | 0 | 0 | 0 | 1,736 | -0,099 | 0,002 | 536700 | * |
| $Se^{2+}$ | 2500 | 6000 | 42,032 | 0 | 0 | 0 | 3,768 | -0,461 | 0,025 | 768000 | * |
| | 6000 | 12000 | 45,874 | 0 | 0 | 0 | 1,736 | -0,096 | 0,002 | 768000 | * |
| $Si^{2+}$ | 2500 | 6000 | 34,561 | 0 | 0 | 0 | 3,791 | -0,467 | 0,025 | 671800 | * |
| | 6000 | 12000 | 38,417 | 0 | 0 | 0 | 1,762 | -0,103 | 0,003 | 671800 | * |
| $Sm^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,665 | 0 | 0 | 0 | 20,895 | -7,858 | 0 | 434500 | 13 |
| $Sr^{2+}$ | 2500 | 12000 | 41,481 | 0 | 0 | 0 | 16,424 | -6,033 | 0 | 424200 | 13 |
| $Tb^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,608 | 0 | 0 | 0 | 23,530 | -8,249 | 0 | 494000 | 13 |
| $Ti^{2+}$ | 2500 | 6000 | 41,575 | 0 | 0 | 0 | 3,983 | -0,489 | 0,026 | 582930 | * |
| | 6000 | 12000 | 45,594 | 0 | 0 | 0 | 1,841 | -0,101 | 0,002 | 582930 | * |
| $Tm^{0}$ | 2500 | 12000 | 46,524 | 0 | 0 | 0 | 18,849 | -3,623 | 0 | 55787 | 13 |
| $Tm^{2+}$ | 2500 | 12000 | 47,755 | 0 | 0 | 0 | 15,176 | -3,765 | 0 | 476200 | 13 |
| $V^{2+}$ | 2500 | 6000 | 39,118 | 0 | 0 | 0 | 3,592 | -0,413 | 0,022 | 615600 | * |
| | 6000 | 12000 | 42,208 | 0 | 0 | 0 | 1,895 | -0,097 | 0,002 | 615600 | * |

Окончание приложения 1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Yb^{2+}$ | 2500 | 12000 | 44,115 | 0 | 0 | 0 | 13,619 | -3,078 | 0 | 461800 | 13 |
| $Zn^{2+}$ | 2500 | 6000 | 37,078 | 0 | 0 | 0 | 3,792 | -0,467 | 0,025 | 661970 | * |
| | 6000 | 12000 | 40,994 | 0 | 0 | 0 | 1,736 | -0,099 | 0,002 | 661970 | * |

Примечание: * – расчеты выполнены на кафедре физико-химических методов анализа ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.

Приложение 2

Значения коэффициентов аппроксимации температурной зависимости $Z(T)$

| Элемент | Коэффициенты | | | | | | $T_{min}$, К | $T_{max}$, К | Литература |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *a* | *b* | *c* | *d* | *e* | *f* | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| $Ac^0$ | 2,8150 | 1,6044 | -0,32551 | 0,070008 | -0,0036227 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ac^+$ | 1,6501 | -1,0667 | 0,52893 | -0,051356 | 0,0020866 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ag^0$ | 2,0158 | -0,011712 | 0,0018709 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 6,5616 | -1,1810 | 0,077292 | 0 | 0 | 0 | 6929 | 12444 | 19 |
| $Ag^+$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,2198 | -0,069130 | 0,0051919 | 0 | 0 | 0 | 5250 | 12155 | 19 |
| $Al^0$ | 5,2955 | 0,27833 | -0,047529 | 0,0030199 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 12,906 | -2,0223 | 0,14928 | 0 | 0 | 0 | 6964 | 10290 | 19 |
| $Al^+$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,1005 | -0,035789 | 0,0029986 | 0 | 0 | 0 | 4500 | 12060 | 19 |
| $Al^{2+}$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 20 |
| $Ar^0$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3750 | 12216 | 19 |
| $Ar^+$ | 5,0313 | 0,080383 | -0,0021925 | 0 | 0 | 0 | 6750 | 14863 | 19 |
| $Ar^{2+}$ | 3,245 | 3,183 | -1,085 | 0,213 | -0,022 | 0,001 | 2500 | 6000 | 20 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ar^{2+}$ | 4,159 | 1,584 | -0,277 | 0,028 | -0,001 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $As^{0}$ | 4,2641 | -0,27507 | 0,075632 | -0,0023876 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,4981 | 0,067896 | 0,025553 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $As^{+}$ | -0,25384 | 2,2840 | -0,33383 | 0,030408 | -0,0011609 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,6134 | 1,0640 | -0,041618 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $As^{2+}$ | -1,159 | 3,845 | -1,647 | 0,401 | -0,049 | 0,002 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 0,669 | 1,131 | -0,156 | 0,013 | -0,001 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Au^{0}$ | 2,2056 | -0,23937 | 0,076490 | -0,0038320 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 0,96792 | 0,31342 | -0,0040428 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Au^{+}$ | 1,0546 | -0,040809 | 0,0028439 | 0,0016586 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,5969 | -0,28191 | 0,037825 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $B^{0}$ | 5,9351 | 0,010438 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $B^{+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $B^{2+}$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 5,925 | -2,378 | 0,567 | -0,067 | 0,004 | -0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Ba^{0}$ | 1,2869 | -0,27064 | 0,029301 | 0,021825 | -0,0014227 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 16,006 | -4,8168 | 0,47490 | 0 | 0 | 0 | 6964 | 10290 | 19 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ba^{+}$ | 2,5399 | -0,95758 | 0,53003 | -0,071694 | 0,0034154 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,5562 | 0,57097 | -0,0026956 | 0 | 0 | 0 | 6700 | 12033 | 19 |
| $Be^{0}$ | 0,99130 | 0,013175 | -0,0063713 | 0,00096537 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Be^{+}$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Be^{2+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Bi^{0}$ | 3,9804 | 0,052809 | -0,042232 | 0,011727 | -0,00068456 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Bi^{+}$ | 1,0528 | -0,044352 | 0,0069487 | 0,00078728 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Br^{0}$ | 3,7536 | 0,19395 | 0,0041647 | -0,0010971 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 4,5002 | 0,047192 | 0,0022647 | 0 | 0 | 0 | 6685 | 12005 | 19 |
| | 3,848 | 2,103 | -10,768 | 23,71 | -19,205 | 5,703 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 4,88 | -5,057 | 9,291 | -4,598 | 0,879 | -0,013 | 7000 | 12000 | 12 |
| $Br^{+}$ | 4,4554 | 0,45510 | 0,0072400 | -0,0014155 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 4,4042 | 0,52832 | -0,012363 | 0 | 0 | 0 | 5250 | 12155 | 19 |
| | 4,527 | 3,247 | 8,633 | -21,565 | 22,106 | -8,743 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 4,336 | 5,542 | -1,561 | -0,026 | 0,142 | -0,024 | 7000 | 12000 | 12 |
| $Br^{2+}$ | 3,173 | 1,142 | -0,603 | 0,151 | -0,018 | 0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 3,448 | 0,238 | -0,055 | 0,009 | 0 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^0$ | 8,6985 | 0,020485 | 0,017629 | -0,00039091 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 8,8798 | 0,022139 | 0,011205 | 0 | 0 | 0 | 6685 | 12606 | 19 |
| $C^+$ | 5,5548 | 0,18958 | -0,033341 | 0,0020597 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 6,0588 | -0,038311 | 0,0030579 | 0 | 0 | 0 | 6000 | 13891 | 19 |
| $C^{2+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 2,829 | -1,073 | 0,247 | -0,028 | 0,002 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Ca^0$ | 1,0007 | 0,020540 | -0,019616 | 0,0044420 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 17,404 | -4,6083 | 0,34326 | 0 | 0 | 0 | 6876 | 12348 | 19 |
| $Ca^+$ | 2,1126 | -0,10185 | 0,020713 | 0,00064354 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,3582 | 0,092776 | 0,012888 | 0 | 0 | 0 | 6685 | 12005 | 19 |
| $Ca^{2+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Cd^0$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,0361 | -0,52518 | 0,034178 | 0 | 0 | 0 | 6841 | 12286 | 19 |
| $Cd^+$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,0428 | -0,015376 | 0,0012331 | 0 | 0 | 0 | 4000 | 12410 | 19 |
| $Ce^0$ | 7,8011 | 1,4065 | 8,1361 | -0,6081 | 0,1011 | -0,0055 | 1500 | 8000 | 21 |
| | -15,255 | 26,7912 | -2,37704 | 1,44400 | -0,1004 | 0,00222482 | 2500 | 12000 | 13 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ce^{+}$ | 13,5043 | -14,7240 | 17,8475 | -2,1319 | 0,1291 | -0,0032 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 7,005 | -8,3156 | 15,55 | -1,73 | 0,00954856 | -0,00211813 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Ce^{2+}$ | 9,52 | -3,0347 | 4,67187 | -0,778354 | 0,0624637 | -0,00205095 | 2500 | 6000 | 13 |
| | -4,829 | 8,7717 | 0,74425 | -0,118157 | 0,0064165 | -0,00012974 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Cl^{0}$ | 3,8461 | 0,96051 | -0,22542 | 0,026316 | -0,0012008 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 5,6257 | -0,011225 | 0,0025888 | 0 | 0 | 0 | 6824 | 12256 | 19 |
| | 3,849 | 10,207 | -27,942 | 43,935 | -36,827 | 12,743 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 4,584 | 4 | -6,483 | 6,204 | -3,302 | 0,762 | 7000 | 12000 | 12 |
| $Cl^{+}$ | 5,0876 | 1,7463 | -0,41309 | 0,050727 | -0,0023308 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 6,9708 | 0,30834 | -0,0052246 | 0 | 0 | 0 | 5750 | 12678 | 19 |
| | 4,975 | 20,419 | -61,229 | 107,344 | -95,441 | 34,036 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 7,061 | 2,711 | 0,109 | -0,416 | 0,075 | 0,013 | 7000 | 12000 | 12 |
| $Cl^{2+}$ | 3,984 | 0,024 | -0,004 | -0,004 | 0,001 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 2,146 | 1,095 | -0,271 | 0,034 | -0,002 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Co^{0}$ | 7,0250 | 6,9330 | -0,43327 | 0,016702 | 0,0010166 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 73,941 | -12,125 | 1,1086 | 0 | 0 | 0 | 6929 | 12444 | 19 |
| $Co^{+}$ | 6,4152 | 4,5806 | 0,25184 | -0,067064 | 0,0038188 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Co^{+}$ | 8,7206 | 4,4949 | -0,070808 | 0 | 0 | 0 | 4250 | 12558 | 19 |
| $Co^{2+}$ | 6,318 | 9,197 | -2,439 | 0,38 | -0,031 | 0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 14,093 | 3,11 | -0,48 | 0,055 | -0,003 | 0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Cr^{0}$ | 8,1008 | -1,4239 | 0,54376 | -0,048687 | 0,0030023 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 49,842 | -13,021 | 1,1741 | 0 | 0 | 0 | 6876 | 10159 | 19 |
| $Cr^{+}$ | 5,7658 | 0,42061 | -0,26244 | 0,061803 | -0,0031244 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 9,9904 | -2,0561 | 0,29217 | 0 | 0 | 0 | 4000 | 12410 | 19 |
| $Cr^{2+}$ | 1,114 | 0,661 | -0,136 | 0,004 | 0,002 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | -0,834 | 1,576 | -0,326 | 0,035 | -0,002 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Cs^{0}$ | 1,9398 | 0,10627 | -0,062648 | 0,012145 | 0,00010147 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 10,871 | -3,8388 | 0,43778 | 0 | 0 | 0 | 5079 | 6174 | 19 |
| $Cs^{+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | 19 |
| $Cu^{0}$ | 2,1905 | -0,19380 | 0,051491 | -0,0014419 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,7239 | -0,49475 | 0,054196 | 0 | 0 | 0 | 6929 | 12444 | 19 |
| $Cu^{+}$ | 0,95325 | 0,054446 | -0,020179 | 0,0024160 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,2942 | -0,14679 | 0,018540 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 12155 | 19 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Cu^{2+}$ | 5,939 | 0,1779 | 0,30796 | -0,095179 | 0,011491 | -0,00051278 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 5,025 | 1,3534 | -0,2358 | 0,024776 | -0,0014096 | 0,00003318 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Dy^{0}$ | 15,0835 | 2,6642 | -1,3069 | 0,3604 | 0 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 1,356 | 15,3505 | -5,42776 | 0,927931 | -0,0289438 | 0,00005463 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Dy^{+}$ | 15,9055 | 8,7037 | -2,0395 | 0,3750 | 0,0022 | -0,0008947 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 11,814 | 13,2755 | -3,99906 | 0,785455 | -0,0396366 | 0,00071737 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Dy^{2+}$ | 17,646 | -2,8166 | 1,74516 | -0,236396 | 0,028433 | -0,00143563 | 2500 | 6000 | 13 |
| | -39,223 | 34,0163 | -7,89233 | 1,065 | -0,0652072 | 0,00152339 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Er^{0}$ | 13,1758 | -0,2926 | -0,1141 | 0,1765 | 0,0024 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 6,528 | 5,3508 | -1,74304 | 0,350804 | 0,0013685 | -0,00052129 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Er^{+}$ | 18,2590 | 3,1786 | -0,8387 | 0,2893 | -0,0116 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 19,733 | 2,0334 | -0,57212 | 0,28163 | -0,0151259 | 0,00027967 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Er^{2+}$ | 20,879 | -10,1233 | 4,92086 | -1,074 | 0,1195 | -0,00512816 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 12,126 | 1,1601 | -0,33607 | 0,088765 | -0,0051432 | 0,00009954 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Eu^{0}$ | 7,6246 | 0,6951 | -0,4167 | 0,0824 | -0,0004223 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 10,936 | -2,5961 | 0,79059 | -0,120761 | 0,0154201 | -0,00045055 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Eu^{+}$ | 6,9612 | 3,4806 | -1,1061 | 0,2463 | -0,0229 | -0,0008404 | 1500 | 8000 | 21 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Eu^{2+}$ | 7,18 | 1,072 | -0,54738 | 0,13697 | -0,0169385 | 0,00084109 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 4,748 | 1,6542 | -0,28211 | 0,012957 | 0,0008254 | -0,00003922 | 6000 | 12000 | 13 |
| $F^{0}$ | 4,5832 | 0,77683 | -0,20884 | 0,026771 | -0,0013035 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 5,5470 | 0,055623 | -0,0021451 | 0 | 0 | 0 | 4250 | 12558 | 19 |
| | 4,678 | 7,201 | -21,286 | 35,106 | -30,383 | 10,754 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 5,311 | 1,836 | -2,655 | 2,172 | -0,95 | 0,174 | 7000 | 12000 | 12 |
| $F^{+}$ | 6,4670 | 1,2968 | -0,32656 | 0,039535 | -0,0018070 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 8,0353 | 0,10189 | -0,000057894 | 0 | 0 | 0 | 8500 | 18742 | 19 |
| | 6,491 | 13,754 | -40,6 | 66,043 | -55,472 | 19,137 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 7,846 | 2,943 | -4,836 | 5,162 | -2,556 | 0,488 | 7000 | 12000 | 12 |
| $F^{2+}$ | 4,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 8,559 | -2,604 | 0,586 | -0,065 | 0,004 | -0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Fe^{0}$ | 10,658 | 7,3013 | -2,2102 | 0,45301 | -0,040732 | 0,0015017 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 100,37 | -21,190 | 1,7361 | 0 | 0 | 0 | 6929 | 12444 | 19 |
| $Fe^{+}$ | 7,6314 | 14,304 | -2,5285 | 0,27466 | -0,010992 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 27,436 | 2,2556 | 0,17050 | 0 | 0 | 0 | 4000 | 12410 | 19 |
| $Fe^{2+}$ | 2,193 | -0,773 | 0,565 | -0,16 | 0,021 | -0,001 | 2500 | 6000 | 20 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe^{2+}$ | 4,738 | -1,57 | 0,374 | -0,043 | 0,002 | -0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Ga^{0}$ | 1,7931 | 1,9338 | -0,46430 | 0,054876 | -0,0025054 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,3711 | 0,84502 | -0,059079 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Ga^{+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 12000 | 19 |
| $Ga^{2+}$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 20 |
| $Gd^{0}$ | 5,9750 | 16,2554 | -4,6555 | 1,0023 | -0,0684 | 0,0020 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 9,621 | 12,1442 | -2,89188 | 0,641021 | -0,0314307 | 0,00051258 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Gd^{+}$ | 7,3830 | 10,5601 | 1,3468 | -0,1286 | 0,0112 | -0,0003522 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 10,473 | 7,5704 | 2,32041 | -0,223833 | 0,0086567 | -0,00012291 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Gd^{2+}$ | 1,497 | 16,0117 | -2,36176 | 0,360564 | -0,0340171 | 0,00133371 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 13,515 | 7,2537 | 0,36855 | -0,094939 | 0,0061845 | -0,00014173 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Ge^{0}$ | 0,57739 | 3,0921 | -0,60415 | 0,068353 | -0,00314055 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ge^{+}$ | 1,1759 | 1,2694 | -0,16666 | 0,0084231 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ge^{2+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 20 |
| $H^{0}$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,0235 | -0,005687 | 0,00033363 | 0 | 0 | 0 | 6824 | 12256 | 19 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $He^0$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 12000 | 19 |
| $He^+$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 12000 | 19 |
| $Hf^0$ | 4,1758 | 0,40700 | 0,57862 | -0,072887 | 0,0036848 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Hf^+$ | 3,7701 | -0,49310 | 0,76941 | -0,083412 | 0,0037845 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Hg^0$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,4505 | -0,11717 | 0,0076274 | 0 | 0 | 0 | 6700 | 12033 | 19 |
| $Hg^+$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,0997 | -0,035464 | 0,0029687 | 0 | 0 | 0 | 4500 | 12060 | 19 |
| $Ho^0$ | 14,5902 | 2,2345 | -1,4541 | 0,4372 | -0,0156 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 18,259 | -1,0637 | -0,63108 | 0,449161 | -0,03719 | 0,00097307 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Ho^+$ | 19,9010 | 4,0575 | -0,4455 | 0,0965 | -0,0042 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| $Ho^{2+}$ | 19,631 | -5,0623 | 2,57676 | -0,549315 | 0,0640768 | -0,00276911 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 5,687 | 7,1669 | -1,85751 | 0,278739 | -0,0150034 | 0,00029562 | 6000 | 12000 | 13 |
| $I^0$ | 3,9365 | 0,023645 | 0,0065893 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 4,4328 | -0,069130 | 0,0097102 | 0 | 0 | 0 | 6700 | 12033 | 19 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $I^+$ | 5,1623 | -0,21833 | 0,085590 | -0,0045646 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,9132 | 0,36218 | -0,0039048 | 0 | 0 | 0 | 4750 | 12124 | 19 |
| $In^0$ | 1,0731 | 1,1097 | -0,13211 | 0,0063919 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 13,381 | -2,6861 | 0,20733 | 0 | 0 | 0 | 6964 | 10290 | 19 |
| $In^+$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0547 | -0,018883 | 0,0015042 | 0 | 0 | 0 | 4500 | 12060 | 19 |
| $Ir^0$ | 11,070 | -2,4120 | 1,9388 | -0,34389 | 0,033511 | -0,0013376 | 1500 | 7000 | 18 |
| | -1,7283 | 4,9438 | -0,074275 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $K^0$ | 1,9909 | 0,023169 | -0,017423 | 0,0040938 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 27,351 | -8,3969 | 0,72641 | 0 | 0 | 0 | 6450 | 8232 | 19 |
| $K^+$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | 19 |
| $K^{2+}$ | 3,194 | 1,105 | -0,385 | 0,092 | -0,012 | 0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | -4,553 | 5,267 | -1,15 | 0,127 | -0,007 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Kr^0$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0455 | -0,010990 | 0,00065237 | 0 | 0 | 0 | 6824 | 12256 | 19 |
| $Kr^+$ | 3,9555 | -0,011428 | 0,033880 | -0,0025583 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Kr^{+}$ | 3,7664 | 0,15500 | -0,0040070 | 0 | 0 | 0 | 6000 | 13891 | 19 |
| $Kr^{2+}$ | 6,806 | -2,471 | 1,292 | -0,293 | 0,033 | -0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 7,514 | -1,482 | 0,421 | -0,048 | 0,003 | -0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $La^{0}$ | 2,0546 | 2,9457 | 0,39142 | -0,014788 | 0,0015460 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | -0,978 | 5,9872 | -0,70331 | 0,150049 | -0,0052441 | 0,00002598 | 2500 | 12000 | 13 |
| $La^{+}$ | -1,0728 | 10,191 | -1,3894 | 0,13912 | -0,0049009 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | -1,93 | 11,1466 | -1,77422 | 0,213154 | -0,0117591 | 0,00025346 | 2500 | 12000 | 13 |
| $La^{2+}$ | 2,46 | 2,5542 | -0,62387 | 0,134725 | -0,0146406 | 0,00061547 | 2500 | 12000 | 13 |
| | 5,65 | 0,0174 | 0,263 | -0,03153 | 0,0015917 | -0,00003016 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Li^{0}$ | 2,0810 | -0,068926 | 0,014081 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 15,171 | -3,5744 | 0,25279 | 0 | 0 | 0 | 6964 | 10290 | 19 |
| $Li^{+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | 19 |
| $Li^{2+}$ | 2,00 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 20 |
| $Lu^{0}$ | 2,9553 | 1,2346 | 0,1398 | -0,0730 | 0,0105 | -0,0004154 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 1,358 | 2,9598 | -0,56857 | 0,066532 | -0,0026409 | 0,00003183 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Lu^{+}$ | 0,8525 | 0,2597 | -0,1631 | 0,0424 | -0,0038 | 0,0001273 | 1500 | 8000 | 21 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Lu^{+}$ | 1,399 | -0,2942 | 0,04853 | 0,003913 | -0,0004263 | 0,0000127 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Lu^{2+}$ | 2,43 | -0,6777 | 0,32551 | -0,044371 | 0,0031468 | -0,00010256 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 4,807 | -2,0065 | 0,60726 | -0,070889 | 0,0039679 | -0,00008748 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Mg^{0}$ | 0,99101 | 0,013474 | -0,0064659 | 0,00097446 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 7,2783 | -1,6363 | 0,10932 | 0 | 0 | 0 | 6926 | 12444 | 19 |
| $Mg^{+}$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,0617 | -0,024424 | 0,0022113 | 0 | 0 | 0 | 3750 | 12216 | 19 |
| $Mg^{2+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Mn^{0}$ | 5,7492 | 0,36614 | -0,17998 | 0,031845 | 0,00099149 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 22,945 | -6,9643 | 0,78764 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Mn^{+}$ | 6,9764 | 0,095512 | -0,090924 | 0,027782 | -0,0014948 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 5,7373 | 0,15612 | 0,046990 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Mn^{2+}$ | 5,995 | -0,066 | 0,071 | -0,027 | 0,004 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 4,858 | 0,751 | -0,183 | 0,019 | -0,001 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Mo^{0}$ | 6,3987 | 0,89208 | -0,46701 | 0,093518 | -0,0031992 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 27,393 | -7,7998 | 0,86252 | 0 | 0 | 0 | 6929 | 10238 | 19 |
| $Mo^{+}$ | 5,6000 | 0,70382 | -0,41915 | 0,090921 | -0,0037829 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Mo^{+}$ | 5,4235 | -1,5131 | 0,35556 | 0 | 0 | 0 | 8000 | 12410 | 19 |
| $Mo^{2+}$ | 1,696 | -1,114 | 0,733 | -0,186 | 0,022 | -0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | -2,601 | 2,371 | -0,532 | 0,065 | -0,004 | 0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $N^{0}$ | 3,9914 | 0,017491 | -0,010148 | 0,0017138 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,8867 | -0,044140 | 0,012776 | 0 | 0 | 0 | 7000 | 12570 | 19 |
| $N^{+}$ | 7,3929 | 0,88536 | -0,23679 | 0,030756 | -0,0014524 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 8,1160 | 0,12966 | 0,00050004 | 0 | 0 | 0 | 7250 | 15986 | 19 |
| $N^{2+}$ | 3,299 | 2,548 | -1,128 | 0,257 | -0,029 | 0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 3,976 | 1,051 | -0,243 | 0,029 | -0,002 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Na^{0}$ | 2,0078 | 0,0023147 | -0,0063878 | 0,0015002 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 14,477 | -3,7354 | 0,29025 | 0 | 0 | 0 | 6964 | 10290 | 19 |
| $Na^{+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7000 | 12000 | 19 |
| $Na^{2+}$ | 2,659 | 1,982 | -0,693 | 0,134 | -0,013 | 0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 0,223 | 2,713 | -0,574 | 0,062 | -0,003 | 0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Nb^{0}$ | -2,7815 | 24,215 | -7,1137 | 1,4186 | -0,12606 | 0,0044289 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 26,792 | 0,59668 | 0,92795 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Nb^{+}$ | 1,0219 | 10,405 | -1,2338 | 0,22748 | -0,012293 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | -9,6165 | 11,085 | -0,12334 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Nd^{0}$ | -1,1347 | 18,3341 | -8,0333 | 2,0424 | -0,0887 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | -11,651 | 28,9235 | -11,03 | 2,591 | -0,1599 | 0,00340561 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Nd^{+}$ | 4,9385 | 11,3564 | -1,1460 | 0,8744 | -0,0425 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 12,847 | 4,965 | 0,49624 | 0,778404 | -0,0562498 | 0,00129262 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Nd^{2+}$ | 2,505 | 8,5374 | -0,39779 | -0,075293 | 0,015453 | -0,00071787 | 2500 | 6000 | 13 |
| | -3,061 | 13,5955 | -2,21934 | 0,248473 | -0,0128961 | 0,00025946 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Ne^{0}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | 19 |
| $Ne^{+}$ | 4,2068 | 0,64814 | -0,10458 | 0,0061122 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 5,6040 | 0,022598 | -0,00041499 | 0 | 0 | 0 | 10250 | 22601 | 19 |
| $Ne^{2+}$ | 5,765 | 1,028 | -0,042 | -0,048 | 0,01 | -0,001 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 12,343 | -2,737 | 0,692 | -0,082 | 0,005 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Ni^{0}$ | 8,9954 | 9,8924 | -1,8785 | 0,19243 | -0,0074831 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 58,508 | -7,6721 | 0,61106 | 0 | 0 | 0 | 6929 | 12444 | 19 |
| $Ni^{+}$ | 5,7188 | 0,95002 | -0,13666 | 0,044294 | -0,0028500 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Ni^{+}$ | 3,4072 | 1,3931 | 0,020558 | 0 | 0 | 0 | 4500 | 12060 | 19 |
| $Ni^{2+}$ | -8,433 | 23,526 | -10,365 | 2,406 | -0,278 | 0,013 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 12,331 | 0,815 | 0,029 | -0,007 | 0 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $O^{0}$ | 7,6413 | 0,74904 | -0,20133 | 0,026166 | -0,0012265 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 8,3973 | 0,072856 | 0,0029215 | 0 | 0 | 0 | 6824 | 12256 | 19 |
| $O^{+}$ | 4,0232 | -0,017252 | 0,0027561 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,6317 | 0,017232 | 0,0045272 | 0 | 0 | 0 | 8750 | 19293 | 19 |
| $O^{2+}$ | 5,417 | 2,094 | -0,626 | 0,098 | -0,007 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 9,307 | -0,861 | 0,275 | -0,038 | 0,003 | -0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Os^{0}$ | 8,6643 | -0,32516 | 0,68181 | -0,044252 | 0,0019975 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Os^{+}$ | 9,7086 | -0,38140 | 0,65292 | -0,064984 | 0,0028792 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $P^{0}$ | 4,2251 | -0,22476 | 0,057306 | -0,0010381 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,8940 | -0,076124 | 0,035558 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| | 3,904 | 2,04 | -14,904 | 44,612 | -46,374 | 17,394 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 5,496 | -10,13 | 23,625 | -18,234 | 6,109 | -0,439 | 7000 | 12000 | 12 |
| $P^{+}$ | 4,4151 | 2,2494 | -0,55371 | 0,071913 | -0,0035156 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,5860 | 1,4547 | -0,091980 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P^{+}$ | 4,559 | 23,304 | -69,816 | 127,005 | -117,731 | 43,555 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 6,591 | 4,663 | -0,905 | -0,723 | 0,538 | -0,093 | 7000 | 12000 | 12 |
| $P^{2+}$ | 2,748 | 1,618 | -0,439 | 0,067 | -0,006 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 13,86 | -5,15 | 1,219 | -0,139 | 0,008 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Pb^{0}$ | 1,2430 | -0,27549 | 0,088724 | -0,0042056 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 10,604 | -2,4407 | 0,18072 | 0 | 0 | 0 | 6929 | 12444 | 19 |
| $Pb^{+}$ | 2,0663 | -0,055909 | 0,011277 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,8719 | 0,021753 | 0,0043310 | 0 | 0 | 0 | 3750 | 12216 | 19 |
| $Pb^{2+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Pd^{0}$ | 1,4811 | -0,67500 | 0,26930 | -0,015213 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Pd^{+}$ | 5,7306 | 0,11960 | 0,12969 | -0,023613 | 0,0013441 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Pm^{0}$ | 5,8296 | 1,0052 | 3,6891 | -0,9673 | 0,1140 | -0,0045 | 1500 | 8000 | 21 |
| | -3,42 | 11,7301 | -1,18307 | 0,127642 | -0,0050883 | 0,00005397 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Pm^{+}$ | 5,0631 | 2,1378 | 5,4968 | -0,7121 | 0,0334 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | -8,91 | 19,6717 | -1,93216 | 0,175729 | -0,0070632 | 0,00009167 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Pm^{2+}$ | -8,029 | 12,3151 | 0,7916 | -0,844778 | 0,1385 | -0,00717971 | 2500 | 6000 | 13 |
| | -151,406 | 104,5 | -24,02 | 2,81 | -0,163 | 0,00375263 | 6000 | 12000 | 13 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Po^0$ | 5,0023 | -0,014898 | 0,0068170 | 0,00039411 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Pr^0$ | 5,2754 | 10,3983 | -6,1586 | 2,6715 | -0,2427 | 0,0077 | 1500 | 8000 | 21 |
| $Pr^+$ | 10,2006 | 6,3863 | -0,0177 | 1,4075 | -0,1819 | 0,0073 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 32,359 | -21,1948 | 13,17 | -1,466 | 0,0750674 | -0,00152391 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Pr^{2+}$ | 1,125 | 11,6785 | -2,82804 | 0,513408 | -0,033499 | 0,00071809 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 24,785 | -4,1093 | 1,25832 | 0,007423 | -0,0042782 | 0,00012383 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Pt^0$ | 5,2171 | 8,6683 | -2,8182 | 0,55124 | -0,054166 | 0,0021168 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 19,971 | -0,89169 | 0,17621 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Pt^+$ | 6,5712 | -1,0363 | 0,57234 | -0,061219 | 0,0026878 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 5,1914 | 0,47131 | 0,088186 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Ra^0$ | 0,79239 | 0,32001 | -0,17242 | 0,036107 | -0,0018939 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ra^+$ | 2,1669 | -0,15014 | 0,033156 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Rb^0$ | 1,9869 | 0,038500 | -0,028329 | 0,0061101 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 53,941 | -15,231 | 1,1609 | 0 | 0 | 0 | 6772 | 8232 | 19 |
| $Rb^+$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 7000 | 12000 | 19 |
| $Re^0$ | 5,5671 | 0,72721 | -0,42096 | 0,090750 | -0,0039331 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Re^0$ | 8,0420 | -1,6690 | 0,31349 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Re^+$ | 6,5699 | 0,59999 | -0,28532 | 0,050724 | -0,0018544 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 10,311 | -1,6779 | 0,22798 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Rh^0$ | 6,9164 | 3,8468 | 0,043125 | -0,0087907 | 0,00059589 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Rh^+$ | 7,2902 | 1,7476 | -0,038257 | 0,0020140 | 0,00021218 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Rn^0$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Rn^+$ | 4,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ru^0$ | 7,2113 | 7,0168 | -1,6028 | 0,43173 | -0,044164 | 0,0017278 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ru^+$ | 7,2138 | 4,2834 | -0,60479 | 0,11008 | -0,0056846 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $S^0$ | 6,3025 | 1,2760 | -0,31216 | 0,042862 | -0,0021798 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 8,4502 | 0,058682 | 0,011417 | 0 | 0 | 0 | 6700 | 12033 | 19 |
| | 6,344 | 13,763 | -42,29 | 81,6 | -78,115 | 29,403 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 7,776 | 0,979 | 4,275 | -4,118 | 1,072 | 0,176 | 7000 | 12000 | 12 |
| $S^+$ | 4,0754 | -0,062564 | 0,0093599 | 0,0012001 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,1808 | 0,14278 | 0,0076889 | 0 | 0 | 0 | 5750 | 12678 | 19 |
| | 3,848 | 2,103 | -10,768 | 23,71 | -19,205 | 5,703 | 2400 | 7000 | 12 |
| | 4,88 | -5,057 | 9,291 | -4,598 | 0,879 | -0,013 | 7000 | 12000 | 12 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $S^{2+}$ | 2,361 | 3,105 | -0,782 | 0,102 | -0,005 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 5,583 | 0,473 | 0,025 | -0,009 | 0,001 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Sb^{0}$ | 4,3114 | -0,35581 | 0,11172 | -0,0044909 | -0,000044389 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Sb^{+}$ | 0,91346 | -0,15093 | 0,27036 | -0,037073 | 0,0017249 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Sc^{0}$ | 7,5269 | 1,9781 | -0,83425 | 0,16172 | -0,0079095 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Sc^{+}$ | 11,624 | 1,1329 | 0,49827 | -0,073723 | 0,0035934 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Sc^{2+}$ | 10,093 | -1,713 | 1,109 | -0,301 | 0,038 | -0,002 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 12,267 | -1,819 | 0,478 | -0,059 | 0,004 | -0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Se^{0}$ | 4,3532 | 0,88150 | -0,063171 | 0,0025242 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Se^{+}$ | 4,1786 | -0,15392 | 0,032053 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Se^{2+}$ | 9,178 | -0,118 | 0,005 | 0,009 | -0,002 | 0 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 10,941 | -1,22 | 0,288 | -0,031 | 0,002 | 0 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Si^{0}$ | 6,7868 | 0,86319 | -0,11622 | 0,013109 | -0,00062013 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 22,124 | -3,2624 | 0,22473 | 0 | 0 | 0 | 6841 | 12286 | 19 |
| $Si^{+}$ | 3,9839 | 1,0330 | -0,25689 | 0,030743 | -0,0014190 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 5,4015 | 0,055897 | -0,00087074 | 0 | 0 | 0 | 4000 | 12410 | 19 |
| $Sm^{0}$ | -5,5519 | 13,2757 | -2,8727 | 0,3076 | 0,0275 | -0,0024 | 1500 | 8000 | 21 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Sm^0$ | -15,87 | 24,212 | -7,10447 | 1,15 | -0,0612906 | 0,00116763 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Sm^+$ | -3,9213 | 12,4250 | -0,7073 | 0,1704 | -0,0043 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | -0,656 | 11,5113 | -0,15664 | 0,152625 | -0,015816 | 0,00047417 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Sm^{2+}$ | -3,247 | 9,248 | -0,72793 | -0,028398 | 0,0089515 | -0,00041026 | 2500 | 6000 | 13 |
| | -11,475 | 14,9402 | -2,3583 | 0,21409 | -0,0097168 | 0,0001801 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Sn^0$ | -0,19638 | 1,4075 | -0,076152 | 0,0015788 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 0,30386 | 1,1828 | -0,043208 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Sn^+$ | 2,0009 | -0,20414 | 0,20687 | -0,032011 | 0,0016436 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,9060 | -0,063973 | 0,024764 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Sr^0$ | 0,87127 | 0,20148 | -0,10746 | 0,021424 | -0,0010231 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 11,651 | -3,3006 | 0,27823 | 0 | 0 | 0 | 6964 | 10290 | 19 |
| $Sr^+$ | 1,9355 | 0,095844 | -0,050332 | 0,010363 | -0,00048526 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,7712 | -0,022881 | 0,019160 | 0 | 0 | 0 | 6685 | 12005 | 19 |
| $Ta^0$ | 3,0679 | 0,81776 | 0,34936 | 0,0074861 | 0,00030739 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 7,6848 | -1,1255 | 0,60013 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Ta^+$ | 1,6834 | 2,0103 | 0,56443 | -0,031036 | 0,00089565 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | -2,2029 | 4,0460 | 0,17954 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Tb^0$ | 23,3855 | 18,8008 | -0,3665 | 0,5702 | -0,0229 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| $Tb^+$ | 15,7730 | -0,6403 | 6,1190 | -0,6973 | 0,0300 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| $Tb^{2+}$ | 17,544 | -2,6646 | 1,77837 | -0,085433 | 0,0058192 | -0,00040986 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 32,032 | -11,6457 | 3,85302 | -0,288194 | 0,0110289 | -0,000184 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Tc^0$ | 4,4388 | -0,30648 | 1,6525 | -0,40779 | 0,048401 | -0,0021538 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Tc^+$ | 8,1096 | -2,9630 | 2,3690 | -0,50200 | 0,0049656 | -0,0019087 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Te^0$ | 5,1239 | -0,29839 | 0,19304 | -0,022031 | 0,00089622 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Te^+$ | 4,2555 | -0,25894 | 0,069390 | -0,0024271 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Ti^0$ | 14,643 | 2,0096 | -0,35619 | 0,14750 | -0,0071902 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 23,138 | -3,2389 | 0,90184 | 0 | 0 | 0 | 6876 | 12348 | 19 |
| $Ti^+$ | 9,2912 | 23,978 | -7,3970 | 1,4602 | -0,14208 | 0,0054322 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 32,435 | 4,1960 | 0,046027 | 0 | 0 | 0 | 6824 | 12256 | 19 |
| $Ti^{2+}$ | 8,027 | 10,504 | -4,402 | 0,99 | -0,11 | 0,005 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 14,535 | 2,00 | -0,298 | 0,039 | -0,002 | 0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $Tl^0$ | 2,1277 | -0,16754 | 0,063187 | -0,0035945 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Tl^+$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Tm^0$ | 7,9400 | -0,0049 | 0,1044 | -0,0767 | 0,0191 | -0,0007508 | 1500 | 8000 | 21 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Tm^0$ | 6,116 | 1,9055 | -0,6558 | 0,06718 | 0,0061707 | -0,00030405 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Tm^+$ | 12,9226 | 1,7210 | -0,5073 | 0,0717 | 0 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 10,499 | 4,3131 | -1,52585 | 0,253476 | -0,0138547 | 0,00026668 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Tm^{2+}$ | 9,098 | -1,3346 | 0,59668 | -0,120592 | 0,0121197 | -0,00041019 | 2500 | 6000 | 13 |
| | -4,47 | 7,3477 | -1,65719 | 0,177886 | -0,0080759 | 0,00014479 | 6000 | 12000 | 13 |
| $V^0$ | 6,3211 | 16,446 | -3,6791 | 0,52047 | -0,022682 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 19,368 | 3,1278 | 0,48996 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $V^+$ | 10,337 | 10,244 | -1,6380 | 0,23600 | -0,010888 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 12,089 | 5,8599 | 0,071496 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $V^{2+}$ | 11,292 | 10,439 | -3,636 | 0,700 | -0,066 | 0,002 | 2500 | 6000 | 20 |
| | 22,373 | 0,42 | 0,034 | 0,02 | -0,002 | 0,0001 | 6000 | 12000 | 20 |
| $W^0$ | 0,39511 | -0,25057 | 1,4433 | -0,34373 | 0,041924 | -0,0018402 | 1500 | 7000 | 18 |
| | -3,9664 | 2,5768 | 0,14626 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $W^+$ | 1,0550 | 1,0396 | 0,33030 | -0,0084971 | 0,00055794 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,1689 | 0,73458 | 0,31895 | 0 | 0 | 0 | 5000 | 9000 | 19 |
| $Xe^0$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 1,5309 | -0,12727 | 0,0075260 | 0 | 0 | 0 | 6945 | 12473 | 19 |

Продолжение приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Xe^{+}$ | 4,0468 | -0,050957 | 0,014823 | -0,00052725 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 3,7019 | 0,082439 | -0,00086366 | 0 | 0 | 0 | 5250 | 12155 | 19 |
| $Y^{0}$ | 4,8488 | 3,0826 | -1,0879 | 0,19721 | 0,0096571 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Y^{+}$ | -1,2752 | 6,2952 | -1,0735 | 0,12900 | -0,0058804 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| $Yb^{0}$ | 0,9763 | 0,0162 | 0,0052 | -0,0053 | 0,0009139 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 0,664 | 0,301 | -0,08529 | 0,005657 | 0,0007299 | -0,00003599 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Yb^{+}$ | 2,0043 | -0,0182 | 0,0178 | -0,0064 | 0,0007764 | 0 | 1500 | 8000 | 21 |
| | 1,956 | -0,0091 | 0,03433 | -0,014098 | 0,0019723 | -0,00006265 | 2500 | 12000 | 13 |
| $Yb^{2+}$ | 1,465 | -0,5828 | 0,28098 | -0,065186 | 0,0072494 | -0,00030769 | 2500 | 6000 | 13 |
| | 1,461 | -0,3013 | 0,0855 | -0,01305 | 0,0009914 | -0,00002413 | 6000 | 12000 | 13 |
| $Zn^{0}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,4600 | -0,37121 | 0,023875 | 0 | 0 | 0 | 6980 | 12536 | 19 |
| $Zn^{+}$ | 2,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 2,1105 | -0,025760 | 0,0015341 | 0 | 0 | 0 | 8500 | 12558 | 19 |
| $Zn^{2+}$ | 1,0000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2500 | 12000 | 20 |
| $Zr^{0}$ | 5,3459 | 4,5025 | -0,016307 | 0,032396 | 0,0066393 | -0,00057919 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 115,23 | -16,630 | 2,5937 | 0 | 0 | 0 | 6876 | 12348 | 19 |

Окончание приложения 2

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Zr^{+}$ | 4,0523 | 8,4092 | 0,015201 | -0,0099477 | 0 | 0 | 1500 | 7000 | 18 |
| | 11,910 | 7,2385 | 0,00022446 | 0 | 0 | 0 | 7000 | 12570 | 19 |

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

Учебное издание

Пупышев Александр Алексеевич
Данилова Дарья Анатольевна

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ**
Учебное пособие

*Научный редактор А.А. Пупышев*

*Компьютерная верстка авторская*

Подписано в печать X.XX.2005 Формат 60x84 1/16
Бумага типографская Офсетная печать Усл. печ. л.
Уч.-изд. л. XX,X Тираж 100 Заказ Цена «С»

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
Ризография НИЧ ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. 620002, Екатеринбург, Мира 19